

I. *Bemerkungen zu N. Savart's Aufsatz über stehende Wellen; von A. Seebeck.*

Als N. Savart seine schönen Beobachtungen über die Knoten und Bäuche, welche bei der Zurückwerfung eines Tones wahrgenommen werden können, in den *Annal. de chim. et phys.*, T. LXXI, p. 20, mittheilte, konnte es wohl keinem Leser seiner Abhandlung zweifelhaft seyn, daß diese Erscheinungen durch eine Interferenz der zurückgeworfenen Wellen mit den directen entstehen, und Savart selbst sprach sich am Schlusse seines Aufsatzes in diesem Sinne aus, ohne sich übrigens auf eine nähere Vergleichung der Thatsachen mit den aus dieser Ansicht fließenden Folgerungen einzulassen. Da eine solche Vergleichung auf anscheinende Widersprüche zwischen den empirischen und theoretischen Resultaten führte, so habe ich einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt, und gezeigt, daß jene Widersprüche sich heben, wenn man den Einfluß in Rechnung bringt, welcher durch das Umbeugen der Wellen um den Kopf des Beobachters bedingt wird. (Diese *Annal.*, Bd. 59, S. 177.) Dagegen hat Savart in einer unlängst erschienenen Fortsetzung seiner Untersuchungen (*Ann. de chim. et phys.*, 3^{me} S., T. XIV, p. 385) ¹⁾ jene Ansicht, daß hier eine Interferenz der directen und zurückgeworfenen Wellen wirksam sey, gänzlich aufgegeben, und stellt die Hypothese auf, »daß die stehenden Wellen ihren unmittelbaren Grund in den Schwingungen der Wand haben, und daß die aus der ursprünglichen Tonquelle kommenden Wellen nur in sofern einen Antheil an der Erscheinung haben, als sie der Wand eine schwingende Bewegung mittheilen.«

1) Es ist der im 11. Heft des letzten Jahrgangs dieser Annalen. P.

Ich will nicht auf die Schwierigkeiten eingehen, welche dieser Ansicht entgegenstehen, wenn eine Mauer oder der Erdboden den Ton zurückwirft, sondern zeigen, daß die Erfahrungen, auf welche dieselbe sich stützt, ganz in Uebereinstimmung mit der Interferenztheorie stehe. Savart folgert nämlich seine neue Erklärung aus der Verbindung folgender drei von ihm beobachteten Thatsachen: 1) daß die Entfernung des tönenden Körpers von der Wand keinen Einfluß auf die Lage der Knoten hat; 2) daß die Knotenflächen eben und der Wand parallel sind; 3) daß der zurückgeworfene Ton eine Verschiedenheit des Klanges je nach der Natur der zurückwerfenden Fläche zeigt.

In Betreff der ersten dieser drei Erfahrungen bedarf es keiner Erläuterung, daß dieselbe ganz der Interferenztheorie gemäß ist, da es ja nur auf den Gangunterschied der directen und zurückgeworfenen Wellen ankommt, und dieser, bei senkrechter Zurückwerfung, gleich dem doppelten Abstände des Ohres von der Wand, also unabhängig ist von der Entfernung des tönenden Körpers. Was die zweite Erfahrung betrifft, so ergiebt sich leicht, daß die Knotenflächen zwar nicht eben, sondern hyperbolisch gekrümmt seyn müssen, sich aber in der Nähe der Wand so wenig von Ebenen unterscheiden, daß die Verschiedenheit für die Beobachtung nicht merklich wird. Ein Blick auf Fig. 1 Taf. I wird hinreichen, dies zu erläutern. Die ausgezogenen Kreisbogen stellen die directen und zurückgeworfenen Wellen, und die punktirten Linien die daraus entstehenden Knoten dar; die letzteren sind Hyperbeln, welche in *A* (im tönenden Körper) ihren Brennpunkt, und in *B* (auf der Wand) ihren Mittelpunkt haben, wie sich sogleich aus der Constanz des Gangunterschiedes ergiebt. — Was endlich die dritte Thatsache anlangt, so ist auch diese ganz der Theorie gemäß. Ich habe in einer Theorie des Mit-tönens gezeigt (diese Annal., Bd. 62, S. 302), daß eine Platte, welche auf einer Seite von einem Wellenzuge getroffen wird, auf der anderen Seite Wellen fortpflanzt, welche zwar dieselbe Länge, aber nicht dieselbe Form beibe-

halten, und man sieht sogleich aus jener Darstellung, daß dasselbe auch von den zurückgeworfenen Wellen gilt; daraus aber folgt, daß das Mitschwingen der zurückwerfenden Fläche keinen Einfluß auf die *Lage* der durch Interferenz entstehenden Knoten und Bäuche, wohl aber auf den *Klang* des wahrgenommenen Tones auszuüben vermag, ganz wie Savart's Beobachtungen dies ergeben haben. Es liegt also in jenen Erfahrungen kein Grund, die Interferenztheorie zu verlassen, vielmehr dienen sie derselben nur zur Bestätigung.

Schwieriger scheint allerdings die Erklärung jener Knoten und Bäuche zu seyn, welche, nach Savart, auch *hinter* der zurückwerfenden Wand, und zwar in ganz symmetrischer Lage, sich finden sollen, und wenn sich auch vermuthen läßt, daß hier der um die Wand gebeugte Schall in Betracht zu ziehen ist, so verbietet doch einerseits unsere unvollkommene Kenntniß von den akustischen Beugungsgesetzen und andererseits der Mangel aller näheren Angaben über die Bedingungen, unter denen dieser Versuch angestellt worden ist, ein genaueres Eingehen in diesen Gegenstand. Einstweilen scheint mir daher in dieser Beobachtung kein hinreichender Beweis gegen die Interferenztheorie zu liegen, da diese sich im Uebrigen in so vollständiger Uebereinstimmung mit den Thatsachen zeigt. In der That ist auch nicht abzusehen, wie Savart seine früheren Versuchsergebnisse über die Zu- und Abnahme des Tones, wenn der tönende Körper sich zwischen Ohr und Wand befindet, so wie seine schönen Beobachtungen über die Ausscheidung von Tönen aus einem Geräusch mit seiner jetzigen Hypothese in Einklang bringen kann, während diese Thatsachen sich durch die Interferenz vollständig erklären.

In den Knoten und Bäuchen erkennt Savart nicht sowohl eine Abwechslung schwächerer und stärkerer Schwingung, als vielmehr einen Uebergang von transversaler zu longitudinaler Schwingung, ohne übrigens eine Erklärung zu geben, wie dieser Wechsel entstehen könne. Ich stelle

die Möglichkeit desselben nicht in Abrede; allein ich bin der Ansicht, 1) dafs ein solcher Zustand nur eben der Interferenz seinen Ursprung verdanken kann; 2) dafs die Erfahrungen, welche Savart anführt, nicht hinreichen, auf jene Transversalbewegung zu schliessen, und 3) dafs man einfachere, der theoretischen Betrachtung zugänglichere Resultate erhalten wird, wenn man die Mitwirkung dieser transversalen Schwingungen ausschliessen. Nämlich:

1) Denkt man sich Schwingungen, welche in eine longitudinale und eine transversale Componente zerlegt werden können, so wird die longitudinale Bewegung bei der Zurückwerfung das Zeichen wechseln, nicht aber, wahrscheinlich, die transversale, woraus dann hervorgeht, dafs bei der Interferenz mit den directen Wellen die transversale Schwingung da ihr Maximum haben mufs, wo die longitudinale ihr Minimum hat, und umgekehrt. Diefs giebt eben jene Beschaffenheit der Schwingungen, welche Savart annimmt.

2) Wenn Savart fand, dafs das Ohr, in der Stellung, bei welcher die Medianebene des Kopfes rechtwinklig zur Wand ist, den Ton da am stärksten hört, wo meine Membran im Ringe, der Wand parallel stehend, einen Knoten gezeigt hatte, so folgt daraus nicht, dafs hier eine Transversalschwingung sey, vielmehr erklärt sich diefs auch bei ganz longitudinaler Schwingung dadurch, dafs die beiden Schallstrahlen, um in den Gehörgang einzudringen, um einen rechten Winkel umgebogen werden müssen; da nun meine Versuche gezeigt haben, dafs dabei auch die Schwingungsrichtung umgebogen wird, so werden die Bewegungen, welche an der Membran entgegengesetzt waren, im Gehörgange gleichgerichtet, und verstärken sich daher jetzt, da sie sich an der Membran aufhoben. Das Umgekehrte mufs da stattfinden, wo die Membran ein Maximum, und das Ohr, bei der vorigen Stellung, ein Minimum zeigt. Man kann sich dasselbe auch so denken: Wo die Membran in Ruhe bleibt, da ist in der Luft eine Knotenfläche, also Verdichtung und Verdünnung; stellt man nun das Ohr rechtwinklig zu die-

ser Knotenfläche, so dringt die Verdichtung und Verdünnung in den Gehörgang ein, und muß, da sie auf das Trommelfell einseitig wirkt, dieses in Schwingung versetzen. Wo hingegen die Membran die stärkste Schwingung zeigt, da ist die Dichtigkeit der Luft keiner, oder doch der geringsten Aenderung unterworfen, so daß dem Trommelfell nur eine schwache Bewegung mitgetheilt werden kann.

3) Wenn die Schallstrahlen umgebogen werden müssen, z. B. wenn sie um den Kopf, dessen Medianebene der Wand parallel ist, herumgehen, so ist die Anwendung von rein longitudinalen Schwingungen vorzuziehen. Denkt man sich nämlich einen Schallstrahl zu einer Linie einfacher Krümmung umgebogen, und die transversalen Schwingungen senkrecht gegen die Ebene dieser Linie, so wird gewiß bei dieser Beugung die Richtung der Schwingungen ungeändert bleiben. Diefes wird aber nicht mehr der Fall seyn, wenn die Schwingungen zwar auch transversal sind, aber in der Ebene jener Linie liegen. Daher müssen die Interferenzen in diesen beiden Fällen verschieden werden. Beträgt z. B. die Biegung zwei rechte Winkel, so müssen im ersten Falle die Knoten und Bäuche eben so liegen, wie bei longitudinaler Schwingung, weil bei dieser zwei Zeichenwechsel (bei Zurückwerfung und Biegung) stattfinden, welche bei der Transversalschwingung beide wegfallen. Bei der zweiten Art der Biegung findet diefes nicht statt. Nun müssen bei dem Herumgehen der Schallstrahlen um den Kopf, sobald Transversalschwingungen da sind, nothwendig beide Arten der Biegung vorkommen, bald mehr die eine, bald mehr die andere, wodurch dann die Erscheinungen verwickelter werden und sich einer Vergleichung mit der Theorie weit mehr entziehen.

Aus diesem Grunde scheinen mir unter den Versuchen Savart's mit Glocken jene mehr Gewicht zu haben, wo der Glockenrand horizontal stand und der Ton durch ein dahinter gestelltes Gefäß verstärkt wurde, als wo der Rand vertical stand. Denn im ersteren Falle sind die horizontal fortgepflanzten Schwingungen überwiegend longitudinal, im

letzteren sind sie an ihrem Ursprunge transversal, und können auf ihrem Fortgange diese transversale Richtung zu einem gewissen Maasse beibehalten. Auch ist im letzteren Falle die Gefahr einer störenden Interferenz der von den vier Abtheilungen der Glocke ausgehenden Wellenzüge grösser als im ersteren. Es erklärt sich wohl hieraus, warum Savart bei diesen beiden Stellungen einige Verschiedenheiten in der Lage der Knoten und Bäuche fand. Wenn derselbe aus den auf die letztere Art angestellten Versuchen den Schluss zieht, es müsse die Medianebene, wenn sie der Wand parallel ist, für die Knoten genau 1, 2, 3 etc. Halbwellen (*ondes*) von der Wand stehen, so wird ein Zweifel gegen die Allgemeingültigkeit dieser Behauptung durch die vorhergehenden Bemerkungen wohl gerechtfertigt erscheinen, und dies um so mehr, je mehr die bei der ersten Stellung der Glocke erhaltenen Resultate mit meiner Rechnung übereinstimmen. Savart führt nämlich die Beobachtungen an, die er an fünf Glocken mit horizontalstehendem Rande gemacht hat, in der Absicht zu zeigen, daß der Unterschied der ersten und zweiten Halbwelle desto kleiner ausfalle, je kleiner der Durchmesser der Glocke ist. Dies ist ganz in der Ordnung, nur rührt es daher, daß die kleineren Glocken höhere Töne geben. Ich habe aus den von Savart angegebenen Zahlenwerthen — den einzigen, leider, welche in dieser seiner letzten Abhandlung vorkommen, die Gangunterschiede berechnet, welche meine Correctionsformel (diese Ann., Bd. 59, S. 198) giebt; sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo:

No.	Durchmesser der Glocke.	Halber Gangunterschied für den	
		ersten Knoten.	zweiten Knoten.
1	0 ^m ,40	0 ^m ,309	0 ^m ,931 = 3 × 0,310
2	0 ,19	0 ,306	0 ,802 = 3 × 0,267
3	0 ,18	0 ,198	0 ,585 = 3 × 0,195
4	0 ,14	0 ,190	0 ,562 = 3 × 0,187
5	0 ,13	0 ,190	0 ,552 = 3 × 0,184

Die Uebereinstimmung ist bei No. 1, 3, 4 und 5 vollständig, und auch bei No. 2 geht der Unterschied wohl kaum über die Gränzen der Beobachtungsfehler.

Anders mag das Verhalten seyn, wenn mit beiden Ohren zugleich beobachtet wird, das eine der Wand zugewendet, das andere abgewendet. Die nähere Erörterung dieses Falles macht die Prüfung einer physiologischen Vorfrage nothwendig, auf welche ich künftig zurückzukommen gedenke. Jedoch kann ich vorläufig die Vermuthung aussprechen, daß diese Art der Beobachtung nicht für alle Töne gleich günstig, und das von Savart ausgesprochene Gesetz für den Abstand der Medianebene von der Wand nicht bei allen Höhen, sondern nur zwischen gewissen Gränzen gültig seyn werde.

Daß dieser Beobachter keinen Unterschied bemerkte, als er das Kopfprofil durch Wülste vergrößerte, entscheidet nichts gegen die Zulässigkeit meiner Berechnung des Gangunterschiedes, indem die Wülste schon einige Zolle hoch seyn konnten, ohne eine Verschiedenheit herbeizuführen, welche die Gränzen der Beobachtungsfehler überstiege. Um aber einen Umstand nicht mit Stillschweigen zu übergehen, welcher meiner Erklärung der Savart'schen Versuche, und namentlich jener Correctionsformel zu widersprechen scheint, so will ich nicht läugnen, daß die Beobachtung, es zeige sich ein Knoten bei derselben Stellung des Kopfes, man mag das der Wand zugewendete, oder das abgewendete Ohr verstopfen, mit meiner Berechnung des Gangunterschiedes nicht in hinreichender Uebereinstimmung steht. Sollte diese Erfahrung allgemein für alle Wellenlängen gültig seyn, so würde sie eine Modification meiner Erklärung von der Verschiedenheit der ersten Halb- oder Viertelwelle nothwendig machen. Doch würde sich diese Modification nur auf den physiologischen Theil der Erscheinung, keineswegs auf die objective Natur dieser stehenden Schwingungen erstrecken, da meine Versuche — welche ich eben deshalb von physiologischen Einflüssen ganz befreit habe — mir keinen Zweifel über das Wesen jener stehenden Schwingungen lassen. Uebrigens kann ich für jetzt die Nothwendigkeit jener Modification noch keineswegs zugeben, da die betreffenden Ver-

suchsresultate nicht specieller vorliegen, hingegen alle wirklichen Zahlenangaben Savart's so vollständig mit meiner Berechnung übereinstimmen.

In dieser Beziehung verdient aufser den vorhin berührten Fällen noch folgende Vergleichung angeführt zu werden. Savart hörte, bei seinen früheren Versuchen, aus einem Geräusche den Ton \bar{c} , wenn der Abstand des Labyrinths von der Wand 55 Zoll war. Diefs giebt nach meiner Rechnung die halbe Wellenlänge $= 52''{,}3$, dagegen nach Savart's Annahme, dafs die Medianebene sich im zweiten Bauche, $1\frac{1}{2}$ Halbwellen von der Wand, befinden müfste, nur $37''{,}9$. Man kann die Halbwelle von \bar{c} bei mittlerer Temperatur zu ungefähr $49''$ annehmen, was von meiner Berechnung nur etwa um einen halben Ton, dagegen von dem nach Savart's Annahme berechneten Werthe um fast eine Quarte differirt.

Da ich übrigens selbst nur das Verlangen hegen kann, zu prüfen, in wie weit meine Erklärung durch die Erfahrung bestätigt werde, und dieselbe in den Punkten, wo diefs nicht der Fall seyn sollte, zu berichtigen, so habe ich schließlich den Wunsch auszusprechen, Savart möge eine vollständige Angabe seiner einzelnen Versuchsresultate und der Bedingungen, unter welchen sie erhalten worden sind, bekannt machen, ein Wunsch, welcher um so mehr gerechtfertigt erscheinen wird, je mehr Vertrauen in die Geschicklichkeit dieses Beobachters gesetzt werden darf.

II. Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten; von G. Hagen.

(Schluß von Seite 31.)

Mit weit größerer Schärfe läfst sich die Erhebung der Oberfläche zwischen zwei senkrecht und parallel aufgestell-

ten Planscheiben beobachten, und es dürfte kaum eine andere Methode geben, welche so sicher, wie diese, zur Bestimmung der Constante führt. Die Rechnung ist für diesen Fall freilich bedeutend schwieriger, aber sie vereinfacht sich doch sehr wesentlich, wenn man die Form der Curve unbeachtet läßt, und sich allein auf die Höhe des Scheitelpunkts in der Mitte zwischen beiden Scheiben und auf die größte Erhebung der Oberfläche unmittelbar neben den Scheiben beschränkt.

Ich habe hierbei die folgende Methode gewählt:

$$y = \frac{m}{\varrho}$$

$$= \frac{m dx \cdot d^2 y}{(dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}},$$

auf beiden Seiten mit dy multiplicirt und integrirt, giebt:

$$C - \frac{1}{2}y^2 = \frac{m dx}{\sqrt{(dx^2 + dy^2)}}.$$

Nenne ich die Erhebung der Oberfläche im Scheitel h , so

ist für $y=h$, der Werth von $\frac{dy}{dx} = 0$, also:

$$C = \frac{1}{2}h^2 - m,$$

daher:

$$h^2 - y^2 = \frac{2m dx}{\sqrt{(dx^2 + dy^2)}} - 2m.$$

Wenn ferner die Erhebung der Oberfläche neben der Wand mit h' bezeichnet wird, so folgt, da für $y=h'$ der Werth

von $\frac{dy}{dx} = \infty$ ist:

$$h'^2 - h^2 = 2m.$$

Führe ich diesen Werth von m in die Differentialgleichung ein, so ist:

$$\frac{dy^2}{dx^2} = \frac{(h'^2 - h^2)^2}{(h'^2 - y^2)^2} - 1$$

oder:

$$dx = \frac{h'^2 - y^2}{\sqrt{[(h'^2 - h^2)^2 - (h'^2 - y^2)^2]}} dy.$$

Setze ich:

$$\frac{h'^2 - y^2}{h'^2 - h^2} = \sin \varphi$$

und:

$$1 - \frac{h^2}{h'^2} = \mu,$$

so ist:

$$dx = \tan \varphi \cdot dy$$

aber:

$$dy = \frac{1}{2} h' \cdot \frac{-\mu \cos \varphi d\varphi}{\sqrt{(1-\mu \sin \varphi)}},$$

folglich:

$$\frac{2dx}{h'} = - \frac{\mu \sin \varphi}{\sqrt{(1-\mu \sin \varphi)}} d\varphi,$$

oder:

$$\frac{dx}{h} = - \frac{1}{2\sqrt{(1-\mu)}} \cdot \frac{\mu \sin \varphi}{\sqrt{(1-\mu \sin \varphi)}} d\varphi.$$

Diesen Ausdruck löse ich in eine unendliche Reihe auf, welche nach den Potenzen von $\mu \sin \varphi$ ansteigt, und integriere die einzelnen Glieder zwischen den Gränzen $\varphi=0$ und $\varphi=\frac{1}{2}\pi$. Diese Gränzen ergeben sich dadurch, dafs in dem Ausdrücke:

$$\sin \varphi = \frac{h'^2 - y^2}{h'^2 - h^2},$$

y seinen Werth zwischen h und h' verändert. Auf diese Weise verschwindet φ in dem Resultate, und die Reihe enthält nur die Potenzen von μ .

Nennt man den Abstand der beiden Scheiben $2a$, so erhält man durch die Integration:

$$\frac{a}{h} = \frac{1}{2\sqrt{(1-\mu)}} [f \cdot \mu + f' \mu^2 + f'' \mu^3 + \dots];$$

f, f', f'' u. s. w. sind die Zahlencoëfficienten, welche sich aus der angedeuteten Rechnung herleiten lassen. Ich theile ihre Werthe nachstehend bis zum zwanzigsten Gliede mit, und zwar, da die Berechnung doch jedesmal logarithmisch gemacht werden mufs, gebe ich nicht die Zahlen selbst, sondern deren Logarithmen:

für das	1 ^{ste}	Glied	(log f)	0,00000
-	2 ^{te}	-	(log f')	9,59406
-	3 ^{te}	-	(log f'')	9,39794
-	4 ^{te}	-	. . .	9,26500
-	5 ^{te}	-	. . .	9,16385
-	6 ^{te}	-	. . .	9,08205

für das 7te Glied . . .	9,01337
- - 8te - . . .	8,95409
- - 9te - . . .	8,90200
- - 10te - . . .	8,85549
- - 11te - . . .	8,81352
- - 12te - . . .	8,77523
- - 13te - . . .	8,74006
- - 14te - . . .	8,70752
- - 15te - . . .	8,67726
- - 16te - . . .	8,64896
- - 17te - . . .	8,62241
- - 18te - . . .	8,59740
- - 19te - . . .	8,57378
- - 20te - . . .	8,55133.

Mit Benutzung dieser Coëfficienten ist die Rechnung nicht besonders mühsam: sie wird aber noch viel leichter, wenn

man für verschiedene Werthe von μ die zugehörigen $\frac{a}{h}$ berechnet und tabellarisch zusammenstellt. Ich theile eine solche Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung mit, und bemerke, daß die Werthe von $\frac{a}{\sqrt{m}}$ in folgender Art gefunden sind. Aus den obigen Gleichungen:

$$h'^2 - h^2 = 2m$$

und:

$$1 - \frac{h'^2}{h^2} = \mu$$

ergiebt sich durch Elimination von h' :

$$m = \frac{\mu}{2(1-\mu)} h^2,$$

oder:

$$\sqrt{m} = h \sqrt{\frac{\mu}{2(1-\mu)}},$$

folglich:

$$\frac{a}{\sqrt{m}} = \frac{a}{h} \sqrt{\frac{2(1-\mu)}{\mu}}.$$

Die Rechnung wird hiernach außerordentlich leicht. Will man aus dem gemessenen Werthe von h die Constante m finden, so sucht man den bekannten Werth von

$\frac{a}{h}$ in der zweiten Columnne auf, und geht aus dieser in die Columnne der $\frac{a}{\sqrt{m}}$ über. Wenn man dagegen m kennt und h sucht, so geht man umgekehrt aus der vierten in die zweite Columnne über. Da die Rechnung wohl gewöhnlich logarithmisch geführt werden dürfte, so habe ich in einer zweiten Tabelle noch die Logarithmen derselben Größen zusammengestellt, und bei ihrer Benutzung hat man noch den Vortheil, dafs die Differenzen der $\frac{a}{\sqrt{m}}$ sehr nahe halb so grofs sind, als die der $\frac{a}{h}$.

Dieses Zusammentreffen der Differenzen erklärt sich dadurch, dafs man näherungsweise den Krümmungshalbmesser im Scheitel der Curve dem halben Abstände der Scheiben, oder gleich a setzen kann, alsdann würde:

$$h = \frac{m}{a}$$

oder:

$$\frac{a}{h} = \frac{a^2}{m}$$

seyn, folglich sind die Zahlen der zweiten Spalte näherungsweise die Quadrate von denen der vierten.

Eine zweite Näherung läfst sich noch dadurch darstellen, dafs man annimmt, die erzeugende Curve sey eine halbe Ellipse, deren gröfster und kleinster Durchmesser gleich $2a$ und $2(h' - h)$ sind. Der Krümmungshalbmesser am Ende der verticalen Axe oder in der Mitte zwischen beiden Scheiben ist alsdann gleich $\frac{a^2}{h' - h}$ und der Krümmungshalbmesser am Ende der horizontalen Axe oder im Endpunkte der Curve neben der Wand gleich $\frac{(h' - h)^2}{a}$.

Die Gleichung:

$$y = \frac{m}{v}$$

gibt hiernach:

$$h = \frac{m(h' - h)}{a^2}$$

und:

$$h' = \frac{ma}{(h' - h)^2}$$

Verbindet man beide Ausdrücke, indem man m eliminirt, und setzt man, der einfachen Bezeichnung wegen:

$$\frac{h' - h}{h} = n,$$

so folgt:

$$\frac{a}{h} = n^3(1+n)$$

und:

$$n = \frac{a^3}{m}.$$

Diese Rechnungsart führt zu Resultaten, welche, so lange $\frac{a}{h}$ nicht größer als $\frac{1}{2}$ ist, bis auf 1 oder 2 Hunderttheile mit denen der scharfen Rechnung übereinstimmen. Man wird indessen der letzten um so mehr den Vorzug geben, als sie bei Benutzung der erwähnten Tabelle sogar noch leichter ist, als diese annähernde Rechnung.

Bei Anstellung der Messungen kam es vorzugsweise darauf an, die beiden Scheiben möglichst parallel zu einander aufzustellen, und ihren Abstand genau zu ermitteln. Sie wurden an der oben beschriebenen beweglichen Wand befestigt, und zwar durch zwei Schrauben, die etwa einen halben Zoll tief unter der Oberfläche des Wassers blieben. Ich liefs diese Schrauben noch durch eine dritte Messingscheibe greifen, welche die gegenseitige Stellung der beiden ersten reguliren sollte, und zwar war diese so niedrig, daß sie ganz unter Wasser blieb. Sie war auf beiden Seiten mit möglichster Vorsicht auf der Planscheibe abgedreht und schwach geschliffen. Ihre Dicke bestimmte ich durch denselben Apparat, der die Stahlspitze trug; ich schob sie nämlich zwischen den Cylinder und die Schraube, auf welcher derselbe steht. Dabei veränderte ich wiederholentlich die Lage der Scheibe, um mich zu überzeugen, ob sie überall gleich stark sey, und liefs abwechselnd auch den Cylinder un-

mittelbar auf der Schraube aufstehen. Fünf Messungen, unter denen das Maximum nur um 0,01 Linie vom Minimum abwich, ergaben die Dicke der Scheibe gleich 1,245 Par. Lin.; der Werth von a ist sonach 0,6225. Hierauf beziehen sich die folgenden Beobachtungen. Die beiden anderen Scheiben, zwischen welchen die Erhebung der Oberfläche eintrat, waren gleichfalls vorsichtig abgedreht und schwach geschliffen. Dieses gilt eben sowohl von der Messing- als von den Schieferscheiben.

Die Bestimmung der Höhe, in welcher die Nadelspitze die Oberfläche in der Mitte zwischen den Scheiben berührt, konnte sehr sicher geschehen, da in dem glänzenden gekrümmten Spiegel bei Annäherung der Nadel das Bild derselben von unten, und zwar verkehrt, heraufstieg. Dieses Bild diente zugleich zur Beurtheilung des Standes der Scheiben; wenn die Nadel sich nämlich nicht in der Mitte befand, so trat ihr Bild von der Seite hervor, und war gekrümmt. Vor und nach jeder solchen Beobachtung wurde die Wand abgeschoben und die Nadel mit der horizontalen Oberfläche des Wassers in Berührung gebracht. Ausserdem habe ich mehrfach bei dieser Gelegenheit auch noch die grösste Erhebung der Oberfläche an der inneren Seite der Scheiben, so wie auch an deren äusserer Seite gemessen, und sonach nicht nur den Werth von h , sondern auch von h' und H bestimmt. Endlich bemerke ich noch, daß die Scheiben vorher im Wasser gelegen hatten, und sie vor jeder Beobachtung mit einem Pinsel benetzt wurden. Es liefs sich aber bei dieser Aufstellung des Apparats immer sehr deutlich erkennen, wenn an irgend einer Stelle die Benetzung nicht vollständig war, und das Wasser nicht zur vollen Höhe heraufstieg, indem die Regelmässigkeit der spiegelnden Fläche dadurch sehr auffallend gestört wurde.

Die grofse Anzahl von Messungen, die ich mit diesem Apparate angestellt habe, sollten die auffallenden Unterschiede erklären, welche sich in der Erhebung der Oberfläche des Wassers zeigen, während alle äusseren Umstände genau dieselben zu seyn scheinen. Es ist meine Absicht,

die Untersuchung hierüber später fortzusetzen, hier bemerke ich nur, um die Unterschiede in den Resultaten zu erklären, daß die Erhebung um so größer ist, je frischer die Oberfläche ist. Bringt man Theilchen aus dem Inneren an die Oberfläche, so zeigt sich die Capillarerscheinung am auffallendsten, aber in der Zwischenzeit von einer halben Minute ist sie schon sehr merklich geringer geworden. Diese Verminderung dauert nicht nur mehrere Stunden, sondern in geringem Maasse sogar Tage lang fort, und am tiefsten sank die Oberfläche, wenn das Wasser kochte. Beim späteren Erkalten blieb die Erhebung der Oberfläche fast eben so geringe, wie sie beim Kochen gewesen war. Es giebt noch eine andere Erscheinung, welche gleichfalls die Veränderung der Oberfläche des Wassers erkennen läßt: ein Oeltropfen verbreitet sich nämlich mit großer Schnelligkeit über die frische Oberfläche, und in einem Momente erscheint der irisirende Farbenschein auf dem ganzen Wasserspiegel, hat das Wasser dagegen schon einige Stunden oder Tage gestanden, wenn es auch durch eine Glasglocke oder eine andere Abschließung gegen den Staub geschützt war, so bleibt der Oeltropfen ruhig liegen, und seine Verbreitung, verbunden mit dem Irisiren, stellt sich entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam ein.

Ich will einige Beobachtungen, die mit dem beschriebenen Apparate gemacht wurden, hier anführen, um einerseits die Uebereinstimmung mit der vorstehenden theoretischen Herleitung, andererseits aber auch die erwähnte Veränderung der Spannung der Oberfläche oder der Constante m zu zeigen. Ich fand bei destillirtem Wasser und mit Benutzung der Messingscheiben:

I: $h = 1,77$ $h' = 2,38$ $H = 1,49$
unmittelbar darauf:

II: $h = 1,77$ $h' = 2,35$ $H = 1,54$
und nach zwei Stunden:

III: $h = 1,71$ $h' = 2,29$ $H = 1,55$.

Legt man die beobachteten Werthe von h zum Grunde, so ergiebt die Rechnung:

I und II:	$m=1,179$	$h'=2,34$	$H=1,54$
III:	$m=1,174$	$h'=2,28$	$H=1,51.$

Für Brunnenwasser fand ich:

IV:	$h=1,58$	$h'=2,155$	$H=1,36$
V:	$h=1,575$	$h'=2,105$	$H=1,41$
VI:	$h=1,53$	$h'=2,085$	$H=1,39$
VII:	$h=1,52$	$h'=2,04$	$H=1,39.$

Die Beobachtungen IV und V, so wie auch VI und VII, wurden unmittelbar hinter einander angestellt, dagegen betrug die Zwischenzeit zwischen den beiden mittleren etwa eine Stunde. Aus den Werthen von h finde ich:

IV:	$m=1,06$	$h'=2,15$	$H=1,46$
V:	$m=1,06$	$h'=2,14$	$H=1,45$
VI:	$m=1,03$	$h'=2,10$	$H=1,43$
VII:	$m=1,02$	$h'=2,09$	$H=1,43.$

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe von h' ist der Sicherheit der Messung ganz entsprechend. Die Erhebung des Randes an der äußeren Seite der Scheibe oder H zeigt dagegen etwas regelmässiger Abweichungen, die indessen leicht von einer verschiedenartigen Veränderung der durch die Scheibe getrennten Oberfläche herrühren mögen.

Endlich erwähne ich noch, daß ich mich bemühte, das Maximum der Erhebung der Oberfläche, oder das grösste h oder m aufzufinden. Durch Hinzugießen von frischem Wasser läßt sich dieses nicht erreichen, weil vermuthlich dieselben Theilchen, welche bisher die Oberfläche bildeten, immer auf's Neue auftreten, dagegen stellt sich die stärkere Spannung sehr bald ein, wenn man wiederholentlich die Oberfläche zwischen den beiden Scheiben mit reinem, dickem Löschpapier abhebt. Dieses ist in den nachstehenden Beobachtungen vor jeder einzelnen Messung geschehen, und ich bemerke noch, daß ich dieselben möglichst schnell einander folgen liefs, weil nur dadurch die grössten Werthe von h und m zu erreichen waren.

Bei

Bei destillirtem Wasser:

$h = 1,61$	$m = 1,08$
$= 1,77$	$= 1,18$
$= 2,00$	$= 1,32$
$= 2,14$	$= 1,42$
$= 2,18$	$= 1,44$
$= 2,24$	$= 1,48$
$= 2,24$	$= 1,48$
$= 2,27$	$= 1,50.$

Bei Brunnenwasser:

$h = 1,69$	$m = 1,13$
$= 1,85$	$= 1,23$
$= 1,95$	$= 1,29$
$= 2,02$	$= 1,33$
$= 2,09$	$= 1,38$
$= 2,13$	$= 1,41$
$= 2,17$	$= 1,43$
$= 2,18$	$= 1,44$
$= 2,20$	$= 1,45$
$= 2,23$	$= 1,48.$

Zwischen destillirtem und Brunnenwasser findet sonach kein merklicher Unterschied statt.

Die Erhebung oder Senkung der Oberfläche in senkrecht aufgestellten cylindrischen Röhren ist durch die Gleichung:

$$y = m \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{q'} \right)$$

bedingt. Die Differentialgleichung für die Form der Oberfläche ist hieraus leicht zu finden, aber die Integration derselben bietet große Schwierigkeiten dar. Poisson giebt die drei ersten Glieder des Ausdrucks an. Wenn nämlich a den Halbmesser der Röhre und h die Erhebung der Oberfläche in deren Axe über den allgemeinen Horizont bedeutet, so ist:

$$h = \frac{2m}{a} - \frac{\pi}{3} + \frac{a^3}{6m} (\log 4 - 1),$$

oder:

$$h = \frac{2m}{a} \left(1 - \frac{1}{6} \cdot \frac{a^2}{m} + 0,0322 \cdot \frac{a^4}{m^3} \right).$$

Wenn h bekannt ist, findet man hienach m aus der quadratischen Gleichung:

$$m^2 - \frac{1}{2} m a (h + \frac{1}{3} a) = -0,0322 \cdot a^4.$$

Ein anderer Näherungswerth läßt sich leichter darstellen, wenn man annimmt, dafs die erzeugende Curve der Oberfläche der Quadrant einer Ellipse sey, deren kleine Axe in der Axe der Röhre liegt, und deren grofse Axe die Oberfläche neben der Röhrenwand trifft.

Für den tiefsten Punkt der Oberfläche, oder in der Axe der Röhre, ist:

$$e = e' = \frac{a^2}{h' - h},$$

wenn h' wieder die gröfste Erhebung der Oberfläche neben der Röhrenwand bezeichnet. Für einen Punkt der Oberfläche, der in dieser Höhe h' liegt, ist aber:

$$e = \frac{(h' - h)^2}{a}$$

und:

$$e' = a.$$

Man hat also:

$$h = \frac{2m(h' - h)}{a^2}$$

und:

$$h' = \frac{ma}{(h' - h)^2} + \frac{m}{a}.$$

Wenn man h' eliminirt und

$$\frac{2m}{ah} = c$$

setzt, so findet man:

$$c^4 + c^2 - 2c = \frac{2a}{h}.$$

Wäre die Oberfläche eine halbe Kugelfläche, oder $h' - h = a$, so würde man:

$$\frac{2m}{ah} = 1$$

finden. Man kann daher Eins als ersten Näherungswerth von c ansehen, und sonach

setzen. Man findet alsdann, wenn die höheren Potenzen von Δ vernachlässigt werden:

$$\frac{2a}{h} = 4\Delta + 7\Delta^2,$$

folglich:

$$\Delta = \frac{1}{4} \left[\sqrt{\left(1 + \frac{7}{2} \cdot \frac{a}{h}\right)} - 1 \right]$$

und hieraus:

$$m = \frac{1}{2}ah + \frac{1}{4}a^2 - \frac{7}{32} \cdot \frac{a^3}{h}.$$

Aus den im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen habe ich nach beiden Methoden den Werth der Constante m hergeleitet. Der Unterschied ist nicht bedeutend. Auch die Summen der Quadrate der übrig bleibenden Abweichungen fand ich für beide Rechnungsarten nahe gleich; nichts destoweniger verdient die erste Methode ohne Zweifel, als die richtigere, den Vorzug.

Die Beobachtung der Capillarescheinung in engen cylindrischen Glasröhren ist zwar überaus bequem, auch stellt sich die Erhebung oder Senkung der Oberfläche darin sehr auffallend dar; die Messung ist aber, wie bereits erwähnt, weit weniger scharf auszuführen, als zwischen zwei Planscheiben. Wenn indessen eine genauere Messung dabei auch möglich wäre, so würden die Resultate doch immer nicht dieselbe Sicherheit haben, weil die Erscheinung selbst höchst unregelmäßig eintritt, und sonach die Fehler der Ablesung kaum in Betracht kommen. Man versuche eine Glasröhre, deren lichte Weite etwa eine halbe Linie beträgt, abwechselnd zu verstellen und jedesmal die Erhebung zu messen, während man für die gehörige Benetzung der Wände sorgt, und alle äußere Umstände ganz unverändert dieselben zu seyn scheinen, so wird man doch finden, daß die Erhebung sehr verschieden ausfällt, und Differenzen von einer vollen Linie gar nicht selten sind. Der Grund hiervon muß ohne Zweifel in dem Mangel an Beweglichkeit der Oberfläche gesucht werden (wie dieses sich auch im Barometer zeigt) außerdem aber tritt auch hier

wieder die auffallende regelmässige Veränderung ein, in Folge deren das Wasser nach und nach in der Röhre einen immer tieferen Stand einnimmt. Die unregelmässigen oder zufälligen Abweichungen werden aber um so gröfser, je tiefer die Flüssigkeit herabsinkt. Die gröfste Uebereinstimmung findet man noch, wenn jedesmal eine frische Oberfläche gebildet wird, und dieses ist leicht zu erreichen, wenn man vor jeder Messung einige Tropfen aus der Röhre aussaugt. Man thut aber wohl, in das obere Ende der Röhre vorher einen Faden zu stecken, damit nicht etwa Schleim aus dem Munde hineintritt. Sobald die frische Oberfläche dargestellt und der Faden wieder herausgezogen ist, mufs man möglichst schnell die Ablesung machen, weil die Höhe sich nach einer halben Minute schon sehr merklich verändert.

Was die sonstige Anordnung dieser Beobachtungen betrifft, so maafs ich die Erhebung des Wassers an einem seitwärts senkrecht aufgestellten kleinen Maafsstabe, der zwar nur in ganze Linien getheilt, aber mit lang ausgezogenen Theilstrichen versehen war, um längs denselben beim Visiren von der Seite die Höhe etwa bis auf ein Zehnthel einer Linie sicher schätzen zu können. Der Maafsstab war mittelst einer Schraube sanft zu heben und zu senken, und trug am unteren Ende eine Stahlspitze, welche den Wasserspiegel in hinreichendem Abstände von der Röhre, also an einer Stelle berührte, wo derselbe bereits horizontal war. Es verdient kaum erwähnt zu werden, dafs man von dem dunkeln Streifen, der die Oberfläche des Wassers in der Röhre markirt, nicht etwa die Mitte, sondern die untere Gränze bei der Ablesung berücksichtigen mufs.

Ich stellte die Beobachtungen mit sieben verschiedenen Röhren an; dieselben wurden auf 40 bis 50 Linien mit Quecksilber angefüllt, und aus dem Gewichte desselben und der Länge des Quecksilberfadens bestimmte ich ihre Weite. Hierdurch ist der Werth von a oder der lichte Halbmesser der Röhren gefunden. Die mit h überschriebenen Spalten bezeichnen die gemessene Erhebung des Was-

sers in der Oberfläche, jedes einzelne h ist aber schon das Mittel aus drei Beobachtungen, die unmittelbar nach einander angestellt wurden. Die Reihe I bezieht sich auf Brunnenwasser, dagegen II und III auf destillirtes Wasser. In den letzten beiden Spalten sind die Werthe der Constante angegeben, wie sie nach den vorstehenden Formeln für jede einzelne Röhre aus dem Mittelwerthe der Messungen gefunden wurden, und zwar m nach Poisson's Formel und m' für die Annahme des elliptischen Bogens. Endlich muß ich bemerken, daß die Röhre A bei näherer Untersuchung ihrer Enden mit der Lupe nicht ganz cylindrisch zu seyn schien, woraus es sich erklären würde, daß aus den damit angestellten Beobachtungen der Werth von m sich etwas größer, als bei den übrigen Röhren ergab.

	a	h nach den Beobacht.			h im Mitt.	m	m'
		I.	II.	III.			
Röhre A	0,295		10,13	10,04	10,08	1,501	1,508
- B	0,336	8,54	8,56	8,40	8,50	1,447	1,455
- C	0,413	7,02	6,96	6,64	6,87	1,445	1,458
- D	0,546	5,21	5,16	5,15	5,17	1,459	1,478
- E	0,617	4,28	4,32	4,24	4,28	1,450	1,473
- F	0,751	3,73	3,74	3,70	3,72	1,483	1,512
- G	0,765	3,69	3,56	3,52	3,59	1,462	1,494

Der mittlere Werth von m nach der Poisson'schen Formel ergibt sich hiernach gleich 1,464, und wenn man die mit der Röhre A angestellten Beobachtungen ausschließt, 1,458. Beide stimmen nahe mit denjenigen überein, welche aus der Erhebung der Oberfläche zwischen parallelen Scheiben hergeleitet waren, wenn für die möglichste Erneuerung der Oberfläche gesorgt wurde.

Die auf verschiedene Weise angestellten Messungen der Erhebung der Oberfläche des Wassers zeigen sonach eine Uebereinstimmung, wie man sie bei den regelmäsig eintretenden und zufälligen Veränderungen nur erwarten kann. Gegen die Richtigkeit der Voraussetzungen, auf welche die Rechnung basirt ist, begründet sich sonach kein Zweifel.

Die Kraft, womit die Theilchen der Oberfläche sich gegenseitig anziehen, oder an einander haften, kann man nach dem Obigen durch die *Spannung* oder die *Festigkeit* messen, welche sie bedingt. Ihre Gröfse ergab sich für einen Streifen, dessen Breite gleich einer Pariser Linie ist.

$$T = \frac{m}{z},$$

wenn m die ermittelte Constante und z das Gewicht von einer Pariser Cubiklinie Wasser ist. Beim Wasser stellt sich m in der ganz frischen Oberfläche als Maximum dar, und sein Werth beträgt übereinstimmend für destillirtes und Brunnenwasser ungefähr 1,48. In sehr kurzer Zeit vermindert sich indessen diese Gröfse, und wenn vollends das Wasser gekocht hat, und wieder abgekühlt ist, so reducirt sie sich auf 0,9. Bei starker Erhitzung des Wassers ist sie sogar noch geringer, doch werden bei höheren Temperaturen die Beobachtungen ganz unsicher, weil die Scheiben sehr schnell trocknen, so dafs oft der umgebogene Rand wegen fehlender Benetzung verschwindet und die Capillarerscheinung periodisch ganz aufhört. Das Niederschlagen des Dampfes am oberen Theile der etwas kälteren Scheiben wirkt aber auch so störend, dafs jede Sicherheit der Messung verschwindet. Ich habe mich im Vorstehenden allein auf die Mittheilung derjenigen Beobachtungen beschränkt, die etwa bei 8° R. angestellt sind. Einige Temperaturveränderung, und selbst die Abkühlung bis zum Gefrierpunkte liefsen gar keinen Einflufs auf die Capillarerscheinung bemerken.

Es ergibt sich hiernach die Gröfse der Kraft, womit ein Streifen Wasseroberfläche von 1 Linie Breite dem Zerreißen widersteht, oder seine Festigkeit gleich 0,27 bis 0,16 Gran.

Ein solches Zerreißen der Oberfläche findet bei der *Tropfenbildung* wirklich statt, und wie sehr die Erscheinung auch durch Umstände bedingt wird, die bei näherer Untersuchung sich als sehr complicirt darstellen, so schien es

doch wichtig, zu prüfen, ob dabei wenigstens annähernd die Festigkeit der Oberfläche sich eben so groß herausstelle, wie sie sich aus den Capillarerscheinungen ergeben hatte. Das Gewicht des Tropfens bezeichnet die Kraft, welche das Zerreißen bewirkt und die Breite der abreisenden Oberfläche ist in vielen Fällen leicht zu bestimmen.

Es war nöthig, bei diesen Versuchen dafür zu sorgen, daß die äußere Fläche der Röhre, an deren unterem Ende der Tropfen sich bildet, nicht benetzt ist, weil der Tropfen sonst, wie bereits erwähnt, sich daran heraufzieht, und einen merklich größeren Durchmesser, als den der Röhre annimmt. Bei Röhren von Messing läßt sich dieses viel leichter verhindern, als bei gläsernen. In den folgenden Beobachtungen, mit Ausnahme der ersten, wurden indessen kreisförmige Scheiben von Messing statt der Röhren angewendet, wobei jene Anschwellung nie eintrat. Unter diesen Scheiben, und so auch unter der sehr dünnen Messingröhre A bildete sich der Tropfen, der vor dem Abreißen anscheinend aus einem Cylinder und einer Halbkugel bestand. Der Durchmesser des Cylinders stimmte, so weit man dieses beurtheilen konnte, mit dem der Scheibe und Röhre überein. Betrug der Durchmesser der Scheibe über 2 Linien, so wurde der Tropfen in seinem oberen oder cylindrischen Theile schon etwas dünner, wiewohl selbst bei größeren Scheiben die Größe des Tropfens noch zunahm. In solchem Falle liefs sich indessen der Durchmesser des Wassercylinders nicht so sicher ermitteln. Die Scheiben oder Röhren wurden in der Oeffnung eines Hahns befestigt, so daß man willkürlich den Zuflufs des Wassers verstärken oder schwächen, und sonach die Tropfenbildung in kurzen oder langen Intervallen eintreten lassen konnte. Ich liefs die Tropfen jedesmal zuerst im Zwischenraume von etwa $1\frac{1}{2}$ Secunden, alsdann in 1 und endlich in $\frac{2}{3}$ Secunden abfallen; hierauf beziehen sich die Angaben a, b und c für jede Scheibe. Die Tropfen wurden zu 50 bis 100 in einer kleinen und sehr dünnen gläsernen Schale aufgefangen und gewogen. Die Resultate sind folgende:

Ansatz A: eine Röhre 0,62 Linien stark:

der einzelne Tropfen wog a) 0,406 Gran

b) 0,413 -

c) 0,422 -

Ansatz B: eine Scheibe von 0,88 Linien Durchmesser:

der einzelne Tropfen wog a) 0,569 Gran

b) 0,577 -

c) 0,585 -

Ansatz C: eine Scheibe von 1,20 Linien Durchmesser:

der einzelne Tropfen wog a) 0,731 Gran

b) 0,745 -

c) 0,760 -

Ansatz D: eine Scheibe von 1,70 Linien Durchmesser:

der einzelne Tropfen wog a) 1,000 Gran

b) 1,018 -

c) 1,025 -

Ansatz E: eine Scheibe von 2,42 Linien Durchmesser:

der Durchmesser des Wassercylinders war merklich schwächer, und wurde 2,14 Linien geschätzt;

der einzelne Tropfen wog a) 1,227 Gran

b) 1,261 -

c) 1,333 -

Es ergibt sich hieraus, dafs die Tropfen um so gröfser werden, je schneller sie sich folgen, was vielleicht davon herrührt, dafs die Oberfläche um so frischer ist. Um gleichmäfsige Resultate zu erhalten, sind im Folgenden die Messungen *a*, *b* und *c* besonders berechnet. Bezeichnet man das Gewicht des Tropfens mit *G*, und den Radius der äufseren Röhrenfläche oder Scheibe mit *r*, so ergibt sich die Festigkeit der Oberfläche:

$$T = \frac{G}{2r\pi}$$

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
<i>A</i>	0,208	0,212	0,217
<i>B</i>	0,206	0,209	0,212
<i>C</i>	0,194	0,198	0,202
<i>D</i>	0,187	0,191	0,192
<i>E</i>	0,182	0,188	0,198

Diese sämmtlichen Werthe von T fallen zwar innerhalb der oben gefundenen Gränzen, sie widersprechen daher nicht gerade den früheren Resultaten, nichts destoweniger zeigen sie unter sich sehr regelmässige Abweichungen. Ueber die Ursache derselben läßt die Erscheinung keinen Zweifel. Wenn der Tropfen sich nämlich löst, so nimmt er nicht die ganze Wassermenge fort, sondern man bemerkt, daß ein Theil derselben zurückbleibt, und daß unmittelbar nach dem Abfallen des Tropfens wieder ein sphärisches Segment von bedeutender Pfeilhöhe unter der Scheibe hängt. Wenn der Tropfen bei möglichst geringem Zuflusse sich recht langsam ausbildet, so daß nur etwa alle Minute ein Tropfen abfällt, so zeigt es sich sehr deutlich, in welcher Weise das Abreißen geschieht. Die Oberfläche zieht sich nämlich in einigem Abstände von der Scheibe merklich zusammen, und wie sie an dieser Stelle eine geringere Ausdehnung erhält, so erfolgt das Ausziehen sehr schnell, so daß die darüber befindliche Wassermenge, welche natürlich auch drückt, und daher auf das Abreißen von Einfluß ist, zurückbleibt. Es folgt hieraus auch, daß an der Bruchstelle keineswegs eine ganz frische Oberfläche stattfindet.

Man darf wohl annehmen, daß die zurückbleibende Wassermenge der dritten Potenz des Durchmessers der Scheibe oder der Röhre proportional sey, alsdann hat man:

$$G + r^3 x = 2r\pi T.$$

Lege ich die mit a bezeichneten Beobachtungen allein zu Grunde, die unter sich am besten übereinstimmen, und daher die genauesten zu seyn scheinen, so finde ich nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$T = 0,20254$$

und:

$$x = 0,1162;$$

diese Werthe, in die obige Formel eingeführt, ergeben:

$$\text{für } A \dots\dots G = 0,389$$

$$B \dots\dots = 0,550$$

$$C \dots\dots = 0,750$$

$$D \dots\dots = 1,010$$

$$E \dots\dots = 1,219$$

die beobachtete GröÙe der Tropfen stellt sich sonach auf diese Weise ziemlich genau dar. Der Werth von T entspricht der Constante:

$$m = 1,095,$$

also gleichfalls übereinstimmend mit dem früher gefundenen, vorausgesetzt, daß die Oberfläche nicht mehr ganz frisch sey,

Der Werth von x bezieht sich auf das Gewicht, und zwar in Granen ausgedrückt. Er wird 0,628, wenn man das Gewicht der Cubiklinie Wasser einführt. Dieses x entspricht einem Kugelsegmente, dessen Pfeilhöhe gleich 0,1907 oder nahe dem fünften Theile des Halbmessers der Röhre ist. In der Wirklichkeit zeigt sich die Pfeilhöhe des anhängenden Tropfens viel größer, diese Verschiedenheit kann aber nicht befremden, da man den Tropfen erst untersuchen kann, nachdem das Abreißen erfolgt und Alles wieder in Ruhe gekommen ist, während in dieser Zwischenzeit der Zufluß nicht unterbrochen wird.

Berlin, den 29. Mai 1845.

Tabelle I.

a halbe Entfernung der beiden Scheiben.

h Erhebung oder Senkung der Oberfläche in der Mitte zwischen beiden Scheiben.

m die Constante.

μ	$\frac{a}{h}$	Diff.	$\frac{a}{\sqrt{m}}$	Diff.	μ	$\frac{a}{h}$	Diff.	$\frac{a}{\sqrt{m}}$	Diff.
0,00	0,0000	51	00,000	714	0,12	0,0672	64	0,2575	117
0,01	0051	51	0714	294	0,13	0736	64	2692	114
0,02	0102	52	1008	231	0,14	0800	66	2806	111
0,03	0,0154	53	0,1239	198	0,15	0,0866	68	0,2917	110
0,04	0207	55	1437	176	0,16	0934	69	3027	107
0,05	0262	55	1613	162	0,17	1003	70	3134	106
0,06	0,0317	57	0,1775	150	0,18	0,1073	72	0,3240	105
0,07	0374	57	,1925	141	0,19	1145	74	3345	103
0,08	0431	58	2066	135	0,20	1219	75	3448	102
0,09	0,0489	60	0,2201	129	0,21	0,1294	77	0,3550	102
0,10	0549	61	2330	124	0,22	1371	79	3652	100
0,11	0610	62	2454	121	0,23	1450	80	3752	99
0,12	0,0672		0,2575		0,24	0,1530		0,3851	

μ .	$\frac{a}{h}$.	Diff.	$\frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.	μ .	$\frac{a}{h}$.	Diff.	$\frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.
0,24	0,1530	83	0,3851	99	0,51	0,4762	180	0,6601	114
0,25	1613	84	3950	99	0,52	4942	187	6715	115
0,26	1697	87	4049	99	0,53	5129	193	6830	117
0,27	0,1784	88	0,4148	98	0,54	0,5322	201	0,6947	118
0,28	1872	91	4246	98	0,55	5523	208	7065	119
0,29	1963	93	4344	98	0,56	5731	217	7184	122
0,30	0,2056	96	0,4442	98	0,57	0,5948	227	0,7306	125
0,31	2152	98	4540	98	0,58	6175	237	7431	128
0,32	2250	100	4638	98	0,59	6412	248	7559	131
0,33	0,2350	103	0,4736	98	0,60	0,6660	258	0,7690	132
0,34	2453	106	4834	99	0,61	6918	269	7822	135
0,35	2559	110	4933	99	0,62	7187	282	7957	138
0,36	0,2669	112	0,5032	99	0,63	0,7469	296	0,8095	141
0,37	2781	115	5131	100	0,64	7765	310	8236	144
0,38	2896	118	5231	100	0,65	8075	326	8380	147
0,39	0,3014	122	0,5331	100	0,66	0,8401	343	0,8527	151
0,40	3136	125	5431	102	0,67	8744	362	8678	156
0,41	3261	130	5533	102	0,68	9106	382	8834	160
0,42	0,3391	133	0,5635	103	0,69	0,9488	404	0,8994	164
0,43	3524	138	5738	104	0,70	9892	429	9158	170
0,44	3662	142	5842	105	0,71	1,0321	455	9328	176
0,45	0,3804	147	0,5947	107	0,72	1,0776	484	0,9504	180
0,46	3951	152	6054	107	0,73	1,1260	515	9684	186
0,47	4103	156	6161	108	0,74	1,1775	549	9870	193
0,48	0,4259	162	0,6269	109	0,75	1,2324	590	1,0063	201
0,49	4421	167	6378	110	0,76	1,2914	634	1,0264	208
0,50	4588	174	6488	113	0,77	1,3548	681	1,0472	216
0,51	0,4762		0,6601		0,78	1,4229		1,0688	

Tabelle II.

μ .	$\log \frac{a}{h}$.	Diff.	$\log \frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.	μ .	$\log \frac{a}{h}$.	Diff.	$\log \frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.
0,00	— ∞	∞	— ∞	∞	0,09	8,6897	500	9,3427	246
0,01	7,7055	3023	8,8538	1496	0,10	8,7397	457	9,3673	226
0,02	8,0078	1801	9,0034	898	0,11	8,7854	422	9,3899	208
0,03	8,1879	1289	9,0932	642	0,12	8,8276	391	9,4107	193
0,04	8,3168	1010	9,1574	503	0,13	8,8667	366	9,4300	180
0,05	8,4178	834	9,2077	414	0,14	8,9033	345	9,4480	170
0,06	8,5012	711	9,2491	354	0,15	8,9378	326	9,4650	160
0,07	8,5723	621	9,2845	307	0,16	8,9704	309	9,4810	152
0,08	8,6344	553	9,3152	275	0,17	9,0013	295	9,4962	144
0,09	8,6897		9,3427		0,18	9,0308		9,5106	

μ	$\log \frac{a}{h}$	Diff.	$\log \frac{a}{\sqrt{m}}$	Diff.	μ	$\log \frac{a}{h}$	Diff.	$\log \frac{a}{\sqrt{m}}$	Diff.
0,18	9,0308	282	9,5106	138	0,48	9,6293	162	9,7972	75
0,19	9,0590	270	9,5244	131	0,49	9,6455	162	9,8047	75
0,20	9,0860	260	9,5375	127	0,50	9,6617	161	9,8122	74
0,21	9,1120	251	9,5502	123	0,51	9,6778	161	9,8196	75
0,22	9,1371	242	9,5625	117	0,52	9,6939	161	9,8271	74
0,23	9,1613	235	9,5742	114	0,53	9,7100	160	9,8345	73
0,24	9,1848	228	9,5856	110	0,54	9,7260	161	9,8418	73
0,25	9,2076	221	9,5966	108	0,55	9,7421	161	9,8491	73
0,26	9,2297	216	9,6074	104	0,56	9,7582	162	9,8564	73
0,27	9,2513	211	9,6178	102	0,57	9,7744	162	9,8637	74
0,28	9,2724	205	9,6280	99	0,58	9,7906	164	9,8711	74
0,29	9,2929	201	9,6379	96	0,59	9,8070	164	9,8758	74
0,30	9,3130	198	9,6475	95	0,60	9,8234	165	9,8859	74
0,31	9,3328	193	9,6570	93	0,61	9,8399	167	9,8933	75
0,32	9,3521	190	9,6663	91	0,62	9,8566	167	9,9008	74
0,33	9,3711	187	9,6754	89	0,63	9,8733	168	9,9082	75
0,34	9,3898	183	9,6843	88	0,64	9,8901	170	9,9157	75
0,35	9,4081	182	9,6931	86	0,65	9,9071	172	9,9232	76
0,36	9,4263	178	9,7017	85	0,66	9,9243	174	9,9308	76
0,37	9,4441	176	9,7102	84	0,67	9,9417	176	9,9384	77
0,38	9,4617	174	9,7186	82	0,68	9,9593	179	9,9461	78
0,39	9,4791	172	9,7268	81	0,69	9,9772	181	9,9539	79
0,40	9,4963	171	9,7349	81	0,70	9,9953	184	9,9618	80
0,41	9,5134	169	9,7430	79	0,71	0,0137	188	9,9698	81
0,42	9,5303	168	9,7509	79	0,72	0,0325	190	9,9779	82
0,43	9,5471	168	9,7588	78	0,73	0,0515	195	9,9861	82
0,44	9,5639	164	9,7666	77	0,74	0,0710	198	9,9943	84
0,45	9,5803	164	9,7743	77	0,75	0,0908	203	0,0027	86
0,46	9,5967	163	9,7820	76	0,76	0,1111	208	0,0113	87
0,47	9,6130	163	9,7896	76	0,77	0,1319	213	0,0200	89
0,48	9,6293		9,7972		0,78	0,1532		0,0289	

III. *Ueber die Prüfung und Vollkommenheit
unserer jetzigen Mikroskope;
von F. A. Nobert in Greifswalde.*

Die vielseitige Anwendung, welche man in unserer Zeit in fast allen Zweigen der Naturwissenschaft von dem zusammengesetzten Mikroskope macht, und die große Vollkommenung, welche dieses Instrument in den letzten Jahrzehnten erhalten hat, hat gewiss bei manchem Beobachter den Wunsch erzeugt, über die Vollkommenheit desselben im Allgemeinen und über den gegenseitigen Werth dieser Instrumente näher unterrichtet zu seyn.

Für den Verfertiger des Instruments ist die Feststellung dieses Gegenstandes doppelt wichtig, da er erstens belehrt wird, welchen Standpunkt überhaupt die besten Mikroskope unserer Zeit, relativ zum Ideal des Instruments einnehmen, und dann auch befähigt wird, den Werth seiner eigenen Arbeit zu bestimmen. Dieser letztere Umstand ist, da ich mich in den letzten Jahren zu verschiedenen Malen mit der Ausführung großer zusammengesetzter Mikroskope beschäftigt habe, zunächst die Veranlassung der Ermittlung und Ausführung der nachfolgenden Prüfungsmethode geworden.

Man hat, so viel ich weiß, bisher bei der Vergleichung der Mikroskope sich ausschließlich der Erzeugnisse der Natur als Vergleichungsobjecte bedient, und Littrow führt in dem Artikel: „Mikroskop“, der neuen Ausgabe von Gehler's physik. Wörterbuch, Bd. 6, S. 2265, in dem Abschnitte über die Anwendung des Mikroskops, eine größere Reihe solcher Objecte auf, unter denen man die Schuppen der Pelz- oder Kleidermotte, wegen der darauf befindlichen, zu trennenden Reifen, als besonders geeignet für die Prüfung des Mikroskops angesehen hat; indessen überzeugt man sich sehr bald, daß nicht bloß an verschie-

denen, sondern eben so sehr an ein und demselben Individuum, Schuppen vorkommen, bei welchen der Abstand dieser Reifen oder Linien höchst ungleich ausfällt. Es ist also einleuchtend, daß die Natur, bei den steten Veränderungen, die sie in diesen Bildungen zu verfolgen scheint, nicht geeignet ist, sichere Vergleichungsobjecte, die sich, wie die neuere Physik in allen ihren Theilen fordert, auf Zahl und Maafs zurückführen lassen, zu geben.

Nicht so steht es mit der Prüfung des Fernrohrs. Seit der Zeit, daß W. Herschel die ununterbrochene Beobachtung der Doppelsterne begann, ist man nicht mehr zweifelhaft, daß eben diese Doppelsterne, wie wir sie jetzt in den Sternverzeichnissen nach ihrer Lage am Himmel, und, was für die Prüfung des Fernrohrs gerade wichtig ist, nach ihrem gegenseitigen Abstände (der zum Theil sehr klein ist), verzeichnet finden, das geeignetste Mittel zur Prüfung des Fernrohrs sind. Von zwei Fernröhren derselben Dimension und Vergrößerung, von denen das eine einen Doppelstern, z. B. von 5" Abstand, als solchen erkennen läßt, während das zweite eben diesen Stern nur einfach oder in die Länge gezogen zeigt, muß das erstere als das bessere erkannt werden, eben weil sein Objectiv, in höherem Grade von der chromatischen und sphärischen Abweichung frei, die Strahlen, welche von zwei getrennten, einander sehr nahen Objecten ausgehen, wieder zu zwei getrennten Bildern vereinigt, während bei einer minder vollkommenen Vereinigung der Strahlen im Bilde des zweiten Fernrohrs, eben diese Bilder nicht allein nicht getrennt, sondern einander sogar theilweise deckend, sich darstellen. Sind also die Abmessungen des Fernrohrs und des Doppelsterns für eine bestimmte Zeit gegeben, so sind die Zahlenwerthe für die optische Wirkung des Fernrohrs bestimmt.

Um daher auf künstlichem Wege für das Mikroskop eine ähnliche Vergleichung zu erhalten, müßte man auf einer Glasplatte eine Reihe Punktpaare, mit progressiv abnehmendem Abstände, darstellen; allein die Anfertigung solcher Punkte, mit nicht allein abnehmendem Abstände, son-

dern auch abnehmender Gröfse, dürfte mit grofsen practischen Schwierigkeiten verbunden und auch ihre Auffindung im Mikroskop nicht immer leicht seyn. Dagegen ist die Anfertigung von, auf Glas radirten Parallellinien sehr wohl möglich, da schon Fraunhofer für seine Beugungsversuche, Gitter verfertigte, bei welchen der gegenseitige Abstand der Linien, $0^{\text{m}},00012$ oder nahe $\frac{1}{81}$ Pariser Linie betrug. Ich habe durch einen Apparat, dessen Einrichtung am Ende eines Aufsatzes über Kreistheilung (der in den *Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleifs in Preussen* erscheinen wird) angedeutet ist, eine grofse Vollkommenheit dieser Theilungen erzielt, und sie in folgender Weise für die Prüfung des Mikroskops angeordnet. Die Glasplatte trägt auf ihrer Mitte, in der Breitenausdehnung von etwa einer Viertellinie, zehn verschiedene Gruppen solcher, unter sich durch kleine Zwischenräume getrennter Parallellinien, bei welchen der Abstand der einzelnen Linien (oder die Gröfse, welche Fraunhofer $=\varepsilon$ setzt), in der ersten Gruppe $\frac{1}{10000}$, in der zehnten aber $\frac{1}{30000}$ ist, während die acht Zwischengruppen, rücksichtlich der Entfernung ihrer Parallellinien (oder der Gröfse ε), Glieder einer geometrischen Reihe bilden, oder es ist die Entfernung dieser Linien, in den zehn Gruppen, der Reihe nach wie folgt:

$0^{\text{m}},001000$
$0,000857$
$0,000735$
$0,000630$
$0,000540$
$0,000463$
$0,000397$
$0,000340$
$0,000292$
$0,000225$

Richtet man auf diese Theilungen ein Mikroskop der neueren Bauart, mit übereinandergeschraubten Objectiven, so erkennt man bei einer etwa 70maligen Vergrößerung die erste Klasse der 1000tel Linien zerlegt, während alle

anderen Gruppen sich ungetrennt zeigen. Steigt man mit den Vergrößerungen, so werden mehr Gruppen in ihre einzelnen Linien zerlegt, je nachdem die optische Kraft des Instruments wächst, doch habe ich durch kein Mikroskop die letzte Klasse der 4000^{stel} Linien getrennt sehen können, wovon der Grund vielleicht in der Natur des Lichts selbst liegt. Es sind hier an einer beträchtlichen Anzahl großer Mikroskope, die von Plössl oder Schiek oder mir verfertigt sind, Vergleichen mit diesen Theilungen in der Art angestellt, um die kleinste Größe, welche überhaupt noch mit ihnen als zerlegbar erkannt werden kann, zu ermitteln. Aus diesen Vergleichen hat sich ergeben, daß die vor 1840 verfertigten Mikroskope (wenigstens die, welche hier im Orte sind) sämmtlich nur die 7^{te} Klasse in ihre einzelnen Elemente zerlegen, ja daß einzelne vorkommen, welche dies erst bei der 6^{ten} vermögen. Bei diesen Instrumenten tritt das Maximum ihrer Wirkung für das gesunde normale Auge schon bei 200-, höchstens 300maliger Vergrößerung ein, indem die stärkeren Oculare keineswegs eine feinere Gattung jener Parallellinien, also auch keine kleineren Einzelheiten der Objecte zeigen, vielmehr nur auf Kosten der Helligkeit größere Bilder des schon vorher Gesehenen unterwerfen. Nach dem Jahre 1840 sind indessen von einem der erstgenannten Künstler Mikroskope hierher gekommen, die sich durch eine größere optische Kraft auszeichnen, indem bei 400- bis 500maliger Vergrößerung derselben (mit dem schwächsten oder nächstschwächsten Oculare) sich die 3^{te} Gruppe jener Linientheilungen zerlegt zeigt. Mit diesen Mikroskopen ist also ein wirklicher Fortschritt durch die stärker vergrößernden Objective erzeugt worden, wobei indessen der Nachtheil eingetreten ist, daß das unterste Objectiv sich dem Gegenstande stark nähert. Ich selbst bin bemüht gewesen auf diesem Wege noch weiter zu gehen, und habe in diesem Jahre Objective ausgeführt, bei denen durch das schwächste Ocular 510- und 720malige Vergrößerungen erzielt werden. Mit diesen Vergrößerungen sieht man die 8^{te} Gruppe bei fast jeder Lage
des

des Erleuchtungsspiegels zerlegt, und selbst von der 9ten habe ich mit der 720fachen Vergrößerung beim Lampenlichte und recht günstiger Spiegellage höchst zarte Andeutungen erkannt. Freilich nähern sich diese Objective dem Gegenstande stark, doch ist ihr Abstand noch immer so groß, um in einer dünnen Flüssigkeitsschicht damit Beobachtungen machen zu können.

Ein Paar Angaben, die von mir neulich aufgefunden sind, können zugleich zu einer Vergleichung früherer Leistungen Fraunhofer's und jetziger in England mit den gegenwärtigen in Deutschland dienen. Fraunhofer führt nämlich in einer Abhandlung über Lichtbeugung vom Jahre 1823 (Gilbert's Annal. d. Physik, Bd. 74, S. 350 und 353) an, daß er auch mit den stärksten Mikroskopen die $\frac{1}{14}$ " gegenseitig entfernten Linien seines Gitters nur mit Mühe habe sehen können, und Brewster sagt in einer voriges Jahr (Poggendorff's Annal. d. Physik und Chemie, Bd. 161, S. 136) über die irisirenden Achate erschienenen Abhandlung, daß er mit einem *sehr schönen* Mikroskope die Schichten oder Adern derjenigen Achate entdecken konnte, bei welchen die Größe ε nicht kleiner als $\frac{1}{610}$ " oder $\frac{1}{17}$ " engl. war. Diese Angaben Fraunhofer's und Brewster's stimmen auf eine merkwürdige Weise zusammen; indessen ist die Angabe Fraunhofer's nur allein *strenge* vergleichbar mit meinen Beobachtungen, weil seine Linien ebenfalls auf Glas radirt waren. Ich habe aber oben gesagt, daß die 1000^{tel} Liniengruppe schon bei 70maliger Vergrößerung zerlegt erscheint, und es würde also die Theilung Fraunhofer's (von $\frac{1}{14}$ ") gewiß schon bei 50- bis 60facher Vergrößerung unserer jetzigen Mikroskope zu erkennen seyn. Die größte optische Kraft der Fraunhofer'schen Instrumente stand also nicht einmal so hoch wie die 70fache Vergrößerung unserer jetzigen Mikroskope, während wir zugleich annehmen dürfen, daß, da die besten gegenwärtigen Instrumente noch $\frac{1}{441}$ " entfernte Parallellinien zeigen, die trennende optische Kraft (d. h. die Schärfe der Bilder, verbunden mit der stärkeren Vergrößer-

rung) der letzteren diejenige der Fraunhofer'schen Mikroskope um mehr wie vier Mal übertreffe: ein allerdings großer Fortschritt in etwa 20 Jahren.

Eine Folgerung, die aus der Beobachtung der Liniengruppen ferner hervorgeht, ist die, daß die Dicke oder der Durchmesser eines Gegenstandes nicht viel geringer als $\frac{1}{1000}$ seyn darf, um überhaupt mit den stärksten Vergrößerungen unserer besten Instrumente noch erkannt werden zu können. Da nämlich die Gruppe der $\frac{1}{1000}$ entfernten Linien noch erkannt wird, oder mit anderen Worten, wir in dieser Partie jede Linie von ihrem Zwischenraume gesondert sehen, Linie + Zwischenraum aber = $\frac{1}{1000}$ ist, so müssen wir für den Fall, daß die Dicke des Zwischenraums gleich derjenigen der Linie ist, mindestens noch die Hälfte jener Größe, also nahe $\frac{1}{2000}$ erkennen können; eine Bestimmung, die völlig mit einer Angabe harmonirt, welche neuerlich Hr. Prof. Ehrenberg in einem an mich gerichteten Briefe über die Dicke der Schwänze von Monaden, welche dieser berühmte Beobachter als die Endgränze des Sehens in Mikroskopen zu betrachten geneigt scheint, machte. Setzt man indessen den Zwischenraum nicht gleich der Dicke der Linie in jenen Theilungen, wie dieß in der That wahrscheinlicher ist, so werden wir auch noch kleinere Größen als $\frac{1}{2000}$ zu erkennen fähig seyn.

Fraunhofer hat bereits in der ersterwähnten Abhandlung, also vor etwa 20 Jahren, eine Folgerung aus den von ihm entwickelten Interferenzformeln über die Beugung des Lichts gezogen, die zu merkwürdig ist, als daß ich nicht daran erinnern sollte. Nach dieser Theorie findet er nämlich, wenn das Licht durch Oeffnungen von der Breite ε geht, den Cosinus des Winkels des gebeugten Strahls mit der Ebene, worin sich die Oeffnung befindet, $= \frac{\omega}{\varepsilon}$, wo ω die Wellenlänge des Lichts bezeichnet, und sieht diesen Satz aufs Vollständigste durch seine Beobachtungen bestätigt. Diese in fast alle neuere Lehrbücher der Physik übergegangene Darlegung lehrt uns aber nicht bloß, die Wellenlänge der

verschiedenen Farbenstrahlen kennen, sondern sie führte noch für den Fall, daß ϵ kleiner als ω , also der Cosinus unmöglich wird, Fraunhofer zu der wichtigen Folgerung, daß nach dem Durchgange so wenig der weiße Strahl ein Spectrum bildet, als auch der farbige Strahl noch farbig bleibt. Da diese Schlüsse, nach der Undulationstheorie, in gleichem Sinne für durchgehendes wie für reflectirtes Licht gelten, so bemerkt der große Künstler scharfsinnig, daß alle Unvollkommenheiten in der Politur brechender oder reflectirender Körper so wenig einen andern Gang des Lichts, als auch Farben erzeugen, so lange diese Unvollkommenheiten die Größe einer Lichtwelle (nahe $\frac{1}{30000}$) nicht überschreiten, und da wir unsere, auf harte Körper erzeugte Politur gewiß nicht als eine vollkommene Glättung der Oberfläche ansehen dürfen, ohne daß wir dabei einen veränderten Gang des Lichts bemerken, so steht die Erfahrung mit den Ergebnissen der Theorie nicht im Widerspruche. Nehmen wir also die von Fraunhofer gemachte Folgerung als richtig an, so folgt daraus ohne Weiteres, daß wir alle Einzelheiten der Objecte, deren Größe innerhalb der Länge einer Lichtwelle liegt, eben weil das Licht dadurch keine Veränderungen erfährt, nicht werden erkennen können.

Ein anderer großer Kenner des Gegenstandes, der jüngere Herschel in seinem berühmten Buche »Vom Licht«, sieht indessen den Schluss Fraunhofer's noch nicht hinreichend sicher in den Vordersätzen begründet, und es wird wohl zunächst die Erfahrung zu befragen seyn, ob wir wirklich bei Gittern, in denen ϵ kleiner als eine Lichtwelle ist, unter keinen Umständen eine Farbe wahrnehmen. Solche Versuche beabsichtige ich bald anzustellen, doch habe ich schon erinnert, daß ich mit einer 720 maligen Vergrößerung Spuren der Parallellinien, bei denen $\epsilon = 0''',00029$ ist, erkannt habe, und da die Wellenlänge der rothen Strahlen $0''',00027$ beträgt, so sieht man, daß wir uns der von Fraunhofer bestimmten Gränze stark genähert haben. Bei violetter Beleuchtung des Gesichtsfeldes konnte ich indessen

(obwohl die Länge der violetten Lichtwellen nur $0''00019$ beträgt) kaum so viel wie gewöhnlich erkennen, woran aber die starke Absorption des Lichts beim Durchgange durch die violette Glasplatte schuld gewesen seyn kann.

Ich gehe nunmehr zur Bestimmung der Vollkommenheit unserer jetzigen Mikroskope relativ zu einem ganz vollkommenen über. Ein Mikroskop wird offenbar, in Bezug auf die Reinheit und Schärfe seiner Bilder, als ganz vollkommen zu betrachten seyn, wenn das vergrößerte Bild des Gegenstandes im Instrumente mit derselben Schärfe erscheint, wie wir den Gegenstand selbst mit bloßem Auge wahrnehmen, oder was dasselbe sagen will, wenn wir an dem m mal vergrößerten Bilde des Gegenstandes zugleich m mal kleinere Theile wie mit bloßem Auge zu unterscheiden fähig sind. Eine solche Vollkommenheit im Bilde wird natürlich nie erzielt werden, vielmehr werden wir eine stärkere als m malige Vergrößerung anwenden müssen, um den Gegenstand m mal genauer wie mit unbewaffnetem Auge zu sehen.

Um zunächst einen numerischen Werth für die Deutlichkeit des Sehens mit bloßem Auge zu erhalten, der zugleich mit den, durch das Mikroskop gesehener Gruppen von Parallellinien strenge vergleichbar ist, habe ich eine Reihe ähnlicher, nur viel weiter und gröber geschnittener, dem unbewaffneten Auge zum Theil auflösbarer Gruppen auf Glas angefertigt, und nachdem sämmtliche Ocular- und Objectivlinsen aus dem Rohr des Instruments entfernt waren, durch das letztere (mit bloßem Auge) die erwähnten Theilungen, die wie sonst gewöhnlich durch den Spiegel des Instruments erleuchtet waren, angesehen. Die Beziehung der Theilungen zum Auge war also hierbei genau eben so, wie sonst die der viel feineren Theilungen zum Mikroskope und Auge. Aus einer Reihe solcher Beobachtungen hat sich ergeben, daß auf Glas radirte Parallellinien nicht enger wie $\frac{1}{20}''$ geschnitten seyn dürfen, um noch einzeln erkannt werden zu können. Diese GröÙe entspricht bei $10''$ Abstand des Auges sehr nahe 86 Bogensekunden;

und wenn man erwägt, daß die Dicke der Linien sehr nahe derjenigen der Zwischenräume (also nach Fraunhofer $\varepsilon = 0''',05$ und $\gamma = \delta$) gleich ist, so erhalten wir, mit andern Erfahrungen sehr wohl übereinstimmend, den Erkennungswinkel $= 43$ Secunden. Es sey die eben gefundene Gröfse $0''',05 = \varepsilon$, die Entfernung zweier Linien in einer der mit dem Mikroskop zu beobachtenden Gruppen $= \varepsilon'$, so würde an einem ganz vollkommenen Instrumente die noth-

wendige Vergrößerung zur Erkennung von ε' seyn: $m = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$,

an einem wirklichen, also unvollkommenen, hingegen

$m' = \frac{p\varepsilon}{\varepsilon'}$, wo p die Vergrößerung ausdrückt, welche ε , der

im Instrumente entstehenden Undeutlichkeit wegen, erhalten muß, um vom Auge erkannt werden zu können. Der Factor p kann daher als das Maafs der Undeutlichkeit für die Vergrößerung m' , diejenige des blofsen Auges $= 1$ gesetzt, betrachtet werden, und da aus den beiden Gleichungen

$p = \frac{m'}{m}$ folgt, die Deutlichkeiten aber im verkehrten

Verhältnisse der Undeutlichkeiten stehen, so ist, wenn wir mit d die Klarheit oder Deutlichkeit der Vergrößerung m' bezeichnen:

$$d = \frac{1}{p} = \frac{m}{m'},$$

diejenige des unbewaffneten Auges $= 1$ gesetzt. Zur Anwendung dieses Ausdrucks habe ich an einem grofsen, kürzlich von mir beendigten Mikroskope die Vergrößerungen oder die Werthe von m' bestimmt, bei welchen die verschiedenen Gruppen oder die Werthe von ε' erkannt werden. Die erste verticale Spalte der folgenden Uebersicht enthält die Werthe ε' oder die Entfernung der Mitten je zweier Linien der verschiedenen aufeinanderfolgenden Gruppen, in Pariser Linien ausgedrückt; die zweite Reihe giebt die Werthe von m , oder die Vergrößerungen, welche bei einem absolut vollkommenen Mikroskope zur Entzifferung von ε' nöthig seyn würden; die dritte enthält die durch

Beobachtung gefundene Vergrößerung, oder die Werthe m' welche zu einer Trennung der Linien der entsprechenden ε' führten; die vierte endlich giebt die Klarheit oder Deutlichkeit d , welche den verschiedenen Vergrößerungen m' angehört, diejenige des unbewaffneten Auges $=1$ gesetzt.

ε'	m	m'	d
0",001000	50	72	0,69
0 ,000857	58	104	0,56
0 ,000735	68	112	0,61
0 ,000631	79	170	0,46
0 ,000540	93	240	0,39
0 ,000463	108	305	0,35
0 ,000397	126	405	0,31
0 ,000340	147	510	0,29
0 ,000292	171	720	0,24
0 ,000250	222		

Aus diesen Werthen für d ergibt sich also, daß unsere Mikroskope bei einer 70maligen Vergrößerung etwa $\frac{2}{3}$, bei einer 170fachen nahe die Hälfte, bei einer 400maligen etwa $\frac{1}{3}$, bei einer 700maligen Vergrößerung noch nicht $\frac{1}{4}$ der Klarheit oder Schärfe im Bilde besitzen, welche das gesunde unbewaffnete Auge giebt. Wenn daher auch wirklich, wie die Untersuchungen Fraunhofer's wahrscheinlich machen, uns in der Natur des Lichts eine natürliche Gränze für die Ausbildung dieses optischen Instruments gegeben seyn sollte, so werden wir doch bei erzielter größerer Deutlichkeit mit ungleich schwächeren Vergrößerungen dasselbe sehen können, was wir jetzt, bei viel kleinerem Gesichtsfelde, nur durch die stärkeren Vergrößerungen wahrnehmen.

Ferner ersieht man aus den obigen Zahlen, daß die Kraft des Auges im günstigsten Falle durch das Mikroskop etwa 170 Mal verstärkt wird, während die größten dioptrischen Fernröhre, nach den Berichten Mädler's, Struve's u. A., noch Doppelsterne von 0,2 Bogensekunden gegenseitigen Abstands zeigen. Setzt man den Erkennungswinkel in runder Zahl $=45''$, so würde die verstärkende Kraft dieser großen, nach Fraunhofer's Construction

ausgeführten Fernröhre ≈ 225 fach seyn, wobei indessen, ähnlich wie oben, berücksichtigt werden muß, daß wir das Doppeltseyn der Sterne nur durch ihren Zwischenraum erkennen, und also jene Zahl nahe verdoppeln dürfen, um einen Maasstab für die Wirkung dieser großen Hülfsmittel zu erhalten. Man sieht also, daß diese großen Fernröhre verhältnißmäßig unsere Mikroskope weit übertreffen, und es ist sehr zu wünschen, daß die Theorie unserer Mikroskope und insbesondere die der neben einander liegenden Objective derselben auf eine gleich sichere mathematische Grundlage zurückgeführt werde, wie dies zuerst beim Fernrohrobjectiv durch Fraunhofer geschehen ist. Wenn man die *schärfsten* Objective verschiedener Mikroskope, die entweder zu verschiedenen Zeiten oder aus anderen Werkstätten hervorgegangen sind, mit einander vergleicht, so bemerkt man sehr bald eine große Verschiedenheit in ihrem Bau, bald sind sie biconvex, bald convex-concav und dann wieder plan-convex. Eben so große Abweichungen kommen bei den inneren Krümmungen vor, indem dabei die Compensation der farbigen Abweichung von einem Objectiv auf das andere übertragen wird, oder dem einzelnen Objectiv für sich überlassen bleibt. Ich halte die letzte Anordnung nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Sache für die beste, weil man durch die Prüfung jedes einzelnen Objectivs mit Hülfe der Liniirungen, in gewissem Grade, einen Bürgen für die Gesamtwirkung derselben erhält. Nur bei dem schärfsten (dem Objecte sehr nahe stehenden) Objective kann diese Prüfung nicht angewandt werden, weil dasselbe Strahlen eines Lichtkegels von beinahe 90° Ausdehnung empfängt, und deshalb die Randstrahlen unter einem beträchtlichen Einfallswinkel auf die Flintglaslinse dieses Objectivs fallen. Dadurch aber wird, je nachdem dieser Lichtkegel mehr oder minder groß ist, auch das Licht stärker durch die Flintglaslinse, wie bei einem Gegenstande, der in der Entfernung ihrer Brennweite, zerstreut, und man ist daher genöthigt die Krümmung der Flintglaslinse dieses Objectivs ungleich schwächer, wie sonst

für ein achromatisches Objectiv erforderlich ist, zu machen. Diese Vergrößerung des Krümmungshalbmessers hat außerdem noch den Vortheil, daß das Licht bei seinem Austritt aus der Flintglaslinse unter einem geringeren Einfallswinkel auf die Kronglaslinse fällt, und also auch ein geringerer Theil reflectirt wird; doch ist dieser Umstand weniger hoch anzuschlagen, da die Anwendung eines zweckmäßigen Kitts (in welcher Hinsicht das Dammarharz ganz vorzüglich ist) diesen Nachtheil so gut wie ganz aufhebt. Durch die Veränderung der Entfernung des stärksten und des folgenden Objectivs wird dann, nach dem Princip der sphärischen Compensation, die übriggebliebene Farbe weggeschafft, und das dritte Objectiv hauptsächlich zur Wegschaffung der sphärischen Abweichung benutzt. Dieser letztere Umstand ist hauptsächlich der Punkt, auf welchen gegenwärtig das Bestreben gerichtet werden muß, und wenn auch in neuerer Zeit sehr oft die Aeußerung gemacht ist, daß die *kleinen* Abmessungen mikroskopischer Objective ein großes Hinderniß für die treue Befolgung theoretischer Vorschriften in den Weg stellen, so glaube ich doch aus eigener Erfahrung versichern zu können, daß man bei rationeller Behandlung des Gegenstandes sich den von der Theorie gegebenen Vorschriften innerhalb enger Gränzen wird nähern können. Den von Barfufs in den astronomischen Nachrichten, No. 458, vor einigen Jahren gemachten Vorschlag, mit einem Correctionslinsenpaar die sphärische Abweichung zu vermindern, habe ich durch die Erfahrung nicht bestätigt gefunden, obwohl die Versuche mit einem und mehreren Linsenpaaren wiederholt worden sind.

In neuerer Zeit hat man mitunter unseren jetzigen Mikroskopen den Vorwurf der Lichtschwäche oder Dunkelheit bei den stärkeren Vergrößerungen gemacht, aber diese Ansicht muß, bei nur etwas genauerer Prüfung des Gegenstandes, als völlig unbegründet erkannt werden. In der That kann man bei 800- und selbst 1000maliger Vergrößerung noch Alles wohl erkennen, und würde offenbar viel mehr sehen, hätten die Bilder selbst nur die nöthige

Schärfe; dagegen aber bleibt es zweifelhaft, ob die Art der Beleuchtung bei unseren Mikroskopen, namentlich bei den stärkeren Vergrößerungen, ganz zweckmäfsig sey. Es ist bekannt genug, dafs wir bei schwachen Vergrößerungen, durch die Anwendung *parallelen* Lichts, wie ein Planspiegel es giebt, sehr scharfe Conturen, und schärfere wie mit einem concaven Erleuchtungsspiegel erhalten, und dafs man bei dem letzteren sehr häufig eine Blende unter dem Objecttisch mit kleineren Oeffnungen anbringt, um einen nur kleinen Lichtkegel, der sich fast wie paralleles Licht verhält, zur Erleuchtung des Gegenstandes gelangen zu lassen. Von dieser Betrachtung und ihrem Erfolg geleitet, habe ich jüngsthin an einem grofsen Mikroskop eine kleine Linse von etwa 4" Brennweite so unter dem Objecttisch des Mikroskops angebracht, dafs der Brennpunkt der Linse mit dem des Erleuchtungsspiegels zusammenfällt, beide aber um die Summe ihrer Brennweiten von einander entfernt sind. Bei einer solchen Lage des Spiegels und der Linse zum Object empfängt offenbar das letztere bei parallelem, auf den Spiegel fallendem Lichte ebenfalls *parallele verdichtete* Strahlen, und das Gesichtsfeld des Instruments zeigt sich nicht blofs stärker erleuchtet, sondern man erkennt auch kleinere Einzelheiten der Objecte, wie die Beobachtung der Liniengruppen ohne und mit der Linse am unzweideutigsten zeigt.

IV. Ueber die Passivität des Eisens; von W. Beetz.

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 25. Juli 1845.)

Von den Hypothesen, welche bis jetzt über den Grund der Passivität des Eisens aufgestellt sind, zeichnet sich eine durch ihre Einfachheit und das Verschmähen irgend einer, ohne Analogie dastehenden neuen Annahme, aus. Es ist die von Faraday ¹⁾, nach welcher die Passivität ihren Grund hat in einer das Eisen bekleidenden, gegen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unangreifbaren Oxydhaut. Diese Hypothese ist zwar später vielfältig angegriffen worden, namentlich hat Hr. Schoenbein ²⁾ geglaubt sie verwerfen zu müssen, weil sie auf mehrer seiner Versuche nicht anwendbar sey. In wie weit dieß der Fall ist, werde ich weiter unten zu zeigen versuchen; so viel aber steht fest, daß an die Stelle jener Hypothese noch keine bessere getreten ist. Es sey mir erlaubt in Nachstehendem alle mir bekannt gewordenen Thatsachen, die von einiger Bedeutung für die Entscheidung über die wahre Ursache der Passivität seyn können, mit der Faraday'schen Hypothese zu vergleichen und mit derselben in Einklang zu bringen. Wo die Richtigkeit der Beobachtung selbst irgend wie zweifelhaft seyn konnte, habe ich die nöthigen Versuche wiederholt, und werde im Verlauf dieser Arbeit mittheilen, in wie weit mich meine Beobachtungen zu neuen Resultaten geführt haben.

I. Bedingungen für die Erregung und Aufhebung der Passivität.

Die am längsten bekannte Methode, Eisen in den Zustand der Passivität überzuführen, ist die des Eintauchens

1) *Phil. Mag.*, Juli 1836.

2) Diese Annalen, Bd. 39, S. 137.

in verschiedene Flüssigkeiten, mit denen zuerst Keir ¹⁾ und Wetzlar ²⁾ Beobachtungen angestellt haben. Die Flüssigkeit, mit der man am meisten experimentirt hat, ist eine starke Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht, zu der spätere Untersuchungen, von Schoenbein ³⁾ die salpetrige Salpetersäure, salpetrige Schwefelsäure und Schwefelkaliumlösung, die von Martens ⁴⁾ die concentrirte Essigsäure und den absoluten Alkohol gebracht haben. Dafs Salpetersäure in ihrer größten Concentration Eisen zu oxydiren vermag, kann wohl nicht auffallen, da ihre Bestandtheile durch keine grofse Verwandtschaft gebunden sind, und dafs das gebildete Oxyduloxyd von der Säure nicht aufgelöst wird, ist eben so erklärlich, da dieselbe Verbindung, auf anderem Wege dargestellt, ebenfalls in starken Säuren schwerlöslich ist. Es fragt sich nur, warum wird das passive Eisen doch von verdünnter Salpetersäure angegriffen? Offenbar durch eine praedisponirende Verwandtschaft, indem die verdünnte Salpetersäure das Eisen auf Kosten des Wassers oxydirt, und der Wasserstoff, anstatt wie sonst, Ammoniak zu bilden, die Oxydhaut zum Oxydul reducirt, wobei alles entstandene Oxydul im Entstehungsmoment aufgelöst wird. Die salpetrige Salpetersäure wirkt wegen der darin enthaltenen Salpeteräure. Die salpetrige Säure unterstützt die Wirkung dabei gar nicht, sondern schwächt sie sogar. Sonderbarerweise widersprechen sich die Ansichten, welche über den Einflufs der salpetrigen Säure aufgestellt sind, vollkommen. Sir John Herschel ⁵⁾ in seiner Arbeit über die Wirkung der Salpetersäure auf Eisen giebt an, eine Säure sey um so weniger tauglich Passivität hervorzurufen, je stärker sie mit salpetriger Säure gesättigt sey, und leitet daher die Erscheinung ab, dafs,

1) Schweigger, Bd. 53, S. 151, aus *Phil. Transact.*, 1790.

2) Ebend., Bd. 49, S. 470, Bd. 50, S. 88, 129, Bd. 56, S. 206.

3) Diese Annalen, Bd. 41, S. 42.

4) Ebendasselbst, Bd. 55, S. 437.

5) Ebendasselbst, Bd. 32, S. 390. — *Ann. de phys.*, T. LIV, p. 87.

wenn man einen Eisendraht in einer kleinen Quantität Säure oftmals zur Passivität gebracht hat, die Säure das Vermögen, passiv zu machen, verliert. Dagegen stellt Mousson ¹⁾ den Satz auf: die salpetrige Säure sey diejenige Substanz, welche die Passivität des Eisens bewirke, indem sie um dasselbe eine Hülle bilde, und es so vor weiterem Angriff schütze. In wiefern diese Theorie bei den meisten Passivitätserscheinungen ihre Anwendbarkeit verliert, wird weiter unten gezeigt werden, hier handelt es sich nur darum, zwischen den beiden sich widersprechenden Facten zu wählen. Ich that dieß, indem ich hier sowohl, als bei allen anderen Versuchen nicht das bisher übliche Kennzeichen für die Passivität anwandte, nämlich die Unlöslichkeit des Eisens in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, sondern indem ich das Eisen, dessen Zustand untersucht werden sollte, mit Kupfer zu einer hydro-elektrischen Kette verband. Wie nämlich Hr. Martens bereits gezeigt hat ²⁾, verhält sich passives Eisen negativ gegen Kupfer, actives positiv. Trennt man also z. B. verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure durch eine poröse Scheidewand, taucht in erstere einen Kupferdraht, in letztere einen Eisendraht, so wird beim Schließsen der Kette durch ein Galvanometer sich Kupfer negativ zeigen. Setzt man an die Stelle der verdünnten Salpetersäure concentrirte, so ist das Kupfer das positive Metall, da das Eisen passiv geworden ist. Ohne an dieser Stelle auf die möglichen Gründe dieser Erscheinung einzugehen, will ich dieselbe doch benutzen, um für die vorliegenden Fälle die Frage über eintretende oder nicht eintretende Passivität zu entscheiden. Diese Methode ist jedenfalls sicherer als die ältere; denn wie ich in einer früheren Abhandlung ³⁾ angeführt habe, darf man einen Eisendraht, der in irgend einer Flüssigkeit passiv geworden ist, nicht, selbst nicht mit der größten Sorgfalt, abwischen, ohne

1) Diese Annalen. Bd. 39, S. 330.

2) Ebendasselbst, Bd. 61, S. 127.

3) Ebendasselbst, Bd. 63, S. 420.

seine Passivität zu zerstören ¹⁾). Mit der adhärirenden Flüssigkeit aber den Draht in Salpetersäure bringen, würde das Resultat des Versuchs sehr zweifelhaft machen, da jetzt nicht mehr reine Salpetersäure auf ihn einwirkt.

Um die Wirkung der salpetrigen Säure zu zeigen, wurde eine starke Salpetersäure so lange mit Wasser verdünnt, bis sie eben noch einen Eisendraht passiv zu machen im Stande war. Durch einen Theil dieser Säure wurde salpetrige Säure, d. h. Stickoxyd und Sauerstoffgas, geleitet, und nun jeder der beiden Theile durch eine Thonzelle von verdünnter Schwefelsäure getrennt. In der Salpetersäure war das Eisen negativ, in der salpetrigen Salpetersäure positiv gegen Kupfer. Diese Wirkung konnte nicht dadurch erlangt seyn, daß die, die Salpetersäure durchstreichenden Gase Salpetersäuredämpfe mit sich führten, und so die Säure verdünnten; denn um dies zu verhindern, waren sowohl die Gase als die vorgelegte Säure stark abgekühlt. Ein anderer Versuch zeigt dieselbe Wirkung der salpetrigen Säure. Rauchende Salpetersäure wurde gelinde erwärmt, bis sich ihre rothe Farbe fast gänzlich verloren hatte, dann wurden gleiche Wasserquanta zu rauchender und der erwärmt gewesenen Salpetersäure gegeben, und die Eigenschaft beider Flüssigkeiten, passiv zu machen, wiederholentlich untersucht. Ein Eisendraht wurde in der rauchenden Säure bei demselben Verdünnungsgrade bereits angegriffen, bei welchem er in der reinen Säure noch vollkommen passiv wurde; und doch hatte sich beim Erwärmen die Säure offenbar schon durch Entweichen von Salpetersäuredämpfen verdünnt. Die salpetrige Säure macht also nicht nur nicht das Eisen passiv, sondern wirkt sogar im entgegengesetzten Sinne.

Salpetrige Schwefelsäure bewirkt allerdings, daß ein Eisendraht, der in dieselbe getaucht war, von Salpetersäure schwer angegriffen wird; aber das ist nur eine Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, mit der man ganz denselben Versuch anstellen kann. Wenn nämlich Eisen mit con-

1) Vergl. auch Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 418.

centrirter Schwefelsäure benetzt in Salpetersäure gebracht wird, so wird diese dadurch concentrirt, weil die Schwefelsäure mit bekannter Begierde das Wasser derselben anzieht. Jetzt wird also das Eisen nicht mehr auf Kosten der Schwefelsäure, sondern der concentrirten Salpetersäure passiv. Man kann diese Wirkung der Schwefelsäure am besten an einer Eisenzinkkette beobachten. Gießt man nämlich in dem Moment, wo die Salpetersäure das Eisen anzugreifen anfängt, Schwefelsäure zu derselben, so bleibt das Eisen vollkommen passiv, und die Wirkung der Kette findet wieder in der früheren Weise statt, weil die Salpetersäure wieder hinreichend concentrirt ist. So auch bei der salpetrigen Schwefelsäure. Verbindet man aber einen in Schwefelsäure oder in salpetrige Schwefelsäure tauchenden Eisendraht mit einem Kupferdraht, der von verdünnter, die genannten Flüssigkeiten in einer porösen Wand berührenden Schwefelsäure umgeben ist, durch den Galvanometerdraht, so ist jener positiv, also activ. Salpetrige Säure thut also auch hier nichts zur Passivität, und kann auch nichts dazu thun, wenn man die Faraday'sche Hypothese wieder zu Grunde legt. Wenn nämlich Eisen durch irgend eine Wirkung passiv, d. h. oberflächlich oxydirt worden ist, so wird salpetrige Säure das Bestreben haben, sich auf Kosten des Sauerstoffs in der Oxydhaut in Salpetersäure zu verwandeln, also das Eisen zu reduciren, activ zu machen.

In eine Lösung von Schwefelkalium getaucht, hat mir ein Eisendraht nie merklich schwerer löslich gegen Salpetersäure geschienen, jedenfalls aber ist er, noch so lange in der Lösung geblieben, gegen Kupfer positiv. Setzt man einige Tropfen Säure zum Schwefelkalium hinzu, so überzieht sich das Eisen deutlicher mit einer Schicht von Schwefeleisen, und widersteht dann ein wenig besser dem Angriff der Salpetersäure. Der Grund ist hier also ein anderer, als bei den gewöhnlichen Passivitätserscheinungen.

Essigsäure und absoluter Alkohol endlich haben mich nie eine Spur von Passivität an den, in sie getauchten Ei-

sendrahten wahrnehmen lassen. Die Essigsäure, welche ich anwandte, war so eben aus festem Eisessig durch Schmelzen erhalten, und hatte das spec. Gew. 1,064. Der Alkohol wurde aus käuflichem absoluten Alkohol durch nochmaliges Rectificiren über Chlorcalcium erhalten. Eisendrahte, welche in eine der Flüssigkeiten getaucht worden waren, wurden von Salpetersäure angegriffen, was namentlich bei der letzteren zu erwarten stand, wo sich in der Umgebung des Eisens ein Gemisch aus Alkohol und Salpetersäure befand, folglich eine starke Entwicklung von salpetriger Säure bilden mußte. Mit Kupfer in den Flüssigkeiten hydro-elektrisch verbunden, verhielt sich das Eisen immer positiv, wenngleich die Stromstärke beim Alkohol, des sehr schlechten Leitungsvermögens desselben wegen, nur unbedeutend war. Ich wage nicht zu entscheiden, worin der Grund der Abweichung in den Resultaten liegt, welche Hr. Martens und ich erlangt haben.

Es war also nur eine Flüssigkeit übrig geblieben, welche das Vermögen hat, Eisen passiv zu machen, die Salpetersäure. Der Faraday'schen Hypothese nach lag es nahe, andere Flüssigkeiten in Bezug auf dieses Vermögen zu prüfen, welche der Salpetersäure in Bezug auf die grofse Fähigkeit, Sauerstoff herzugeben, ähnlich sind. Diefs sind besonders die Sauerstoffsäuren der Salzbilder. Der Versuch ist sehr einfach anzustellen. Das Eisen wurde in concentrirte Schwefelsäure, ein Kupferstreifen in verdünnte Schwefelsäure getaucht, und beide Flüssigkeiten durch ein poröses Thongefäß von einander getrennt. Als die Kette durch das Galvanometer geschlossen wurde, war das Eisen das positive Metall. Während die Kette geschlossen blieb, wurden in die concentrirte Säure Krystalle von chloresau-rem, bromsaurem oder jodsaurem Kali geworfen. Die Zersetzung des Salzes hatte kaum begonnen, als sich der Strom plötzlich umkehrte. Darauf, dafs ein solcher Eisendraht sich nun auch in Salpetersäure passiv verhielt, will ich kein Gewicht legen, weil, wie gesagt, diefs von der concentrirten Schwefelsäure herrühren kann.

Das Eisen scheint demnach in allen den Flüssigkeiten passiv zu werden, von welchen es direct oxydirt wird, aber auch nur in diesen.

Die zweite Art der Passivitätserregung ist das Glühen des Eisens. Hr. Schoenbein hat diese Erscheinung einer Oxydation des Eisens zugeschrieben ¹⁾, während Hr. Martens noch jetzt den Grund in der bloßen Erwärmung sucht ²⁾. Nach meinen Versuchen über diesen Gegenstand ³⁾ halte ich die Ansicht des Hrn. Schoenbein für vollkommen erwiesen, so daß also auch hier die Passivität und Oxydation gleichwerthig sind, nur äußert sich die Oxydation hier etwas sichtbarer, als beim Eintauchen in eine oxydirende Flüssigkeit.

Die interessanteste Methode endlich, Eisen passiv zu machen, ist die vermittelst des Volta'schen Stromes, welche zuerst von Hrn. Schoenbein ⁴⁾ genau beobachtet ist. Ein Eisendraht ist im Allgemeinen passiv, d. h. er wird nicht durch weitere Oxydation aufgelöst, sondern es wird an ihm, wie an einem edlen Metalle, Sauerstoff durch Elektrolyse entwickelt, wenn er als positive Elektrode in einem sauerstoffhaltigen Elektrolyten gedient hat. Schoenbein selbst hat ⁵⁾ diese Bedingung für die Zersetzungsflüssigkeit seinen Versuchen, mit denen die meinigen vollkommen übereinstimmen, entnommen.

Es ist zweckmäfsig sich bei Anstellung dieser Versuche nicht einer Säule, sondern einer Kette zu bedienen, und dann als negative Elektrode nicht Platin, sondern ebenfalls Eisen anzuwenden. In dieser Anordnung ist es nicht mehr nö-

1) Diese Annalen, Bd. 37. S. 393; Bd. 59, S. 153.

2) Ebend., Bd. 61, S. 121; Bd. 63, S. 412. — *L'Institut*, 26. Mars 1845.

3) Diese Annalen, Bd. 62, S. 234. — *Archives de l'électr.*, T. IV, p. 509. — Diese Annalen, Bd. 63, S. 415. — *Archiv. d. Élé.*, T. IV, p. 600.

4) Diese Annalen, Bd. 37, S. 398; Bd. 38, S. 493.

5) Am letztgenannten Orte.

nöthig, um das Entstehen der Passivität zu beobachten, den Moment aufzufassen, in welchem noch die positive Elektrode nicht weiter oxydirt, sondern freien Sauerstoff entwickelt, sondern man hat Platin mit passivem Eisen, Zink mit activem Eisen verbunden, zwei Metallpaare, deren Elemente in der elektromotorischen Reihe einander sehr nahe stehen. Die Wirkung dieser in entgegengesetztem Sinne zusammengesetzten Kette wird daher fast aufgehoben, und die Gasentwicklung an der negativen Elektrode hört auf. Die Passivität hat also in diesem Falle ihren Grund in der Oxydation, welche die Eisenoberfläche durch Elektrolyse plötzlich erleidet. Vermögen die elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten sich nicht das Gleichgewicht zu halten, so findet an der der positiven Elektrode Sauerstoffentwicklung statt, weil dieselbe nicht mehr aus Eisen, sondern aus einer elektro-negativen Substanz, aus oxydirtem Eisen besteht. Diefes ist der einfache Vorgang in einem Elektrolyten, der selbst nicht die Fähigkeit hat, das Eisen anzugreifen, z. B. in alkalischen Laugen oder neutralen Salzen. Sobald aber die Leitungsflüssigkeit eine verdünnte Säure ist, so ist das Eintreten der Passivität vom Eintauchen abhängig. Die positive Elektrode nämlich ist activ, wenn sie zuerst in die Flüssigkeit getaucht und die Kette mit der negativen geschlossen wird. Der Grund hiervon ist wohl der, dafs das Eisen durch die bereits eingetretene chemische Wirkung Wasserstoff an seiner Oberfläche entwickelt hat, also bereits positiv polarisirt ist, wenn die negativ polarisirende Wirkung der Kette beginnt. Es ist zwar bekannt, dafs von zweien homogenen Metallen das zuerst eingetauchte immer positiv wird, diese Wirkung ist aber bei sauren (und zwar verdünnten) ¹⁾ Leitungsflüssigkeiten sehr viel stärker, als bei anderen, so dafs der angegebene Grund, wenn er auch nicht für alle Fälle ausreichend ist, doch in diesem einen nicht ohne Gewicht seyn dürfte. Hr. Martens ²⁾ glaubt, das zuerst eingetauchte Ende werde posi-

1) Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 467.

2) Diese Annalen, Bd. 61, S. 127.

tiver, weil es sich oxydirt. Diefs ist wahrscheinlich nur ein nicht hinreichend genauer Ausdruck, denn einer Oxydation könnte man doch nur das Negativwerden eines Metalles zuschreiben. Um den Einfluß des Eintauchens gänzlich zu eliminiren, tauchte ich beide in Klemmen befestigte Drähte dadurch gleichzeitig ein, dafs ich die Flüssigkeit von unten her näherte. Die beiden Drähte befanden sich also unter gleichen Bedingungen, so lange die Kette geöffnet war. Das Schliessen derselben geschah mittelst einer, nach dem von Hrn. Poggendorff ¹⁾ angegebenen Princip construirten Wippe, an welcher ich gleichzeitig beobachten konnte, in welchem Sinne der fragliche Eisendraht gegen einen in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Kupferdraht wirke. Die Quecksilbernäpfe 1 und 5 (Fig. 2, Taf. I) waren mit der Platin- und Zinkplatte einer Grove'schen Kette verbunden, zwischen 6 und 10 war ein Galvanometer eingeschaltet. Mit 7 stand ein Kupferdraht, mit 8 und 9 Eisendrähte in Verbindung. Alle drei tauchten in dieselbe Flüssigkeit, nur war die für das Kupfer in einer besonderen Zelle abgesperrt, und wurde nach jedem Versuch erneuert, um das Ueberwandern des Kupfers an das Eisen zu verhindern. In der einen Stellung verband die Wippe den Napf 1 mit 8, 5 mit 9, so dafs der Draht *p* passiv wurde, in der zweiten waren *k* und *p* durch das Galvanometer verbunden. Die Passivität trat hierbei nicht gleich im Momente des Schliessens ein, sondern erst nachdem der am Eisen durch chemische Wirkung entwickelte Wasserstoff durch den hydro-elektrisch abgeschiedenen Sauerstoff entfernt war, dann aber auch immer gleichmäfsig, während in einer alkalischen Lösung momentan die Gasentwicklung aufhörte, und das Eisen negativ gegen Kupfer wurde. In einer Flüssigkeit hingegen, welche das Eisen angreift, ohne es zu oxydiren, oder, wie Hr. Schoenbein sagt: in sauerstofffreien Substanzen, „deren negatives Element grofse Verwandtschaft zum Eisen hat“, hörte weder die Gasentwicklung auf, noch wurde das Eisen ge-

1) Diese Annalen, Bd. 61, S. 586 ff.

gen Kupfer negativ. Zu diesen gehören Wasserstoffsäuren, Schwefelmetalle etc. Ausserdem aber tritt keine Passivität in den Flüssigkeiten ein, welche stark reducirend wirken, z. B., wie Hr. Schoenbein selbst angiebt, in unterschweflichter Säure; eben so ist es mit schweflichter Säure, und, wie ich schon weiter oben nachgewiesen habe, mit einer Lösung von salpetricher Säure. Das Gemeinsame in diesen Versuchen scheint nicht fern zu liegen. Wird ein Eisendraht unter solchen Bedingungen als positive Elektrode einer Kette angewandt, dass er sich oxydiren kann, so wird er passiv, unter allen anderen bleibt er activ.

Ich will an dieser Stelle einige Worte über die von Hrn. Mousson der Passivität untergelegte Hypothese ¹⁾ sagen. Nach derselben soll ein Eisendraht dadurch passiv werden, dass er von einer Schicht salpetriger Säure umgeben ist. Man sieht sogleich, dass diese Hypothese einseitig ist, weil sie nur auf die Entstehungsarten Rücksicht nimmt, bei welchen Salpetersäure angewandt worden ist. Aber auch für diese ist sie unzulässig. Abgesehen von den Gründen, welche Hr. Schoenbein dagegen anführt ²⁾, abgesehen von dem was oben gegen die Wirkung der salpetrigen Säure gesagt ist, müfste immer gerade das Gegentheil von dem eintreten, was Hr. Mousson verlangt. Z. B. bei der Passivität durch Elektrolyse von Salpetersäure. Nach ihm sollte die salpetrige Säure an der positiven Elektrode als elektro-negativer Stoff abgeschieden werden und dieselbe passiv machen. Salpetrige Säure würde allerdings als elektro-negativer Bestandtheil eines Salzes in dieser Weise abgeschieden werden, während die Basis zur negativen Elektrode überginge. Was sollte aber hier dahin gehen, etwa der Sauerstoff? Die Elektrolyse ist aber hier ganz anders zu denken, salpetrige Säure ist kein primärer Jon, sondern entsteht erst da aus der Salpetersäure, wo der Wasserstoff abgeschieden wird, d. h. an der negativen

1) Diese Annalen, Bd. 39, S. 330.

1) Ebendasselbst, S. 342.

Elektrode, ganz so, wie bei Grove's constanter Zink-platinkette. Es müßte also die negative Elektrode passiv werden, nicht die positive.

Zur Wirkung der Säule auf das Eisen sind endlich diejenigen Erscheinungen zu rechnen, bei welchen ein Eisendraht durch Berührung mit einem anderen Körper passiv wird. In schwacher Salpetersäure wird ein Eisendraht passiv, wenn er mit einem, in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Platindraht verbunden wird ¹⁾. Das Eisen ist dann nämlich das positive Element der Eisenplatinkette, folglich entwickelt sich der Sauerstoff an demselben, es oxydirt sich und wird passiv. Dieselbe Wirkung erhält man, wenn man statt des Platins passives Eisen anwendet, das dem Platin in der elektromotorischen Reihe sehr nahe steht. Natürlich braucht nach dieser Erklärung die Berührung beider Drähte keine unmittelbare zu seyn, sondern kann, wie dieß Hr. Schoenbein angiebt, durch Platin oder andere Metalle hergestellt seyn. Eben so ist es gleichgültig, ob die Berührung außerhalb oder noch innerhalb der Flüssigkeit hergestellt ist, daher auch das Anhaften eines beliebig kleinen Stückes Gold, oder das Berühren des Eisens mit einem negativen Metall zur Hervorbringung der Passivität hinreicht, wie Herschel ²⁾ und spätere Beobachter bemerkt haben. Das Schützen des Drahts durch einen Ueberzug von Bleisuperoxyd ³⁾ oder Silbersuperoxyd hat offenbar ganz denselben Grund. Auf diese Art, das Eisen passiv zu machen, und die entgegengesetzten Mittel, das Eisen wieder in seinen activen Zustand zurückzuführen, soll im nächsten Abschnitt weiter eingegangen werden.

Es ist demnach kein Mittel bekannt, durch welches Passivität hervorgebracht werden könnte, ohne dafs dabei eine Oxydation des Eisens möglich, ja sogar nothwendig wäre, ein Satz, den ich sogar so aussprechen möchte: *Es ist*

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 395.

2) Ebendasselbst, Bd. 32, S. 211.

3) Ebendasselbst, Bd. 41, S. 45.

kein Mittel bekannt, welches Eisen direct oxydirte, ohne es zugleich passiv zu machen. — Was im Gegentheil das Activwerden des passiven Eisens betrifft, so ist oben, beim Passivmachen durch Eintauchen in oxydirende Flüssigkeiten, erwähnt, daß es durch Entwickeln von Wasserstoff, durch salpetrige Säure etc. eintritt. Dieselben Ursachen machen auch das auf andere Weise passiv gemachte Eisen activ. Am deutlichsten bemerkt man dies wieder in der Wirkung der Kette. Der passive Draht wird augenblicklich activ, sobald man ihn zur negativen Elektrode macht, d. h. Wasserstoff an ihm entwickelt, oder indem man die secundäre Kette in sich schließt, d. h. wiederum Wasserstoff an ihm entwickelt, oder im Allgemeinen: er wird activ, sobald er einer reducirenden Wirkung ausgesetzt ist.

II. Verhalten passiver Eisendrähte gegen einander und gegen andere Metalldrähte.

Die auffallendsten Versuche mit passivem Eisen, welche meist ohne allen Zusammenhang unter einander bekannt geworden sind, beruhen auf verschiedenen Zusammenstellungen zwischen passivem Eisen und anderen Drähten. Der Grundversuch wurde bereits oben erwähnt, daß nämlich ein activer Eisendraht, mit einem in dieselbe Flüssigkeit tauchenden passiven verbunden, ebenfalls passiv wird. Eben dasselbe geschieht in etwas veränderter Gestalt, wenn man mit Hrn. Schoenbein ¹⁾ einen Draht an einem Ende glüht, d. h. passiv macht, ihn dann umbiegt und zuerst das angelaufene, dann das metallische Ende in Salpetersäure taucht. Eine entgegengesetzte Reihenfolge beim Eintauchen würde wieder wie das Eintauchen der Elektroden wirken. Die Länge des Schließungsbogens kommt auch hierbei gar nicht in Betracht, ohne daß man aber, wie gewöhnlich geschieht, sagen dürfte, ein beliebig langer Eisendraht ist seiner ganzen Länge nach passiv, wenn er an einem Ende geglüht worden ist. Hr. Schoenbein hat gefunden ²⁾, daß man

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 395.

2) Ebendasselbst, Bd. 40, S. 193.

auf diese Weise einen Drahtbogen nur dann passiv machen kann, wenn sich die Leitungsflüssigkeit in einem Gefäße befindet, nicht aber, wenn beide Enden in verschiedene, durch einen Heber oder durch Asbestfäden mit einander verbundene Gefäße tauchen. Diefes läßt sich wieder aus der Annahme einer zur Passivität nöthigen Oxydation erklären. Der Leitungswiderstand in der Kette wird nämlich so sehr vergrößert, dafs die am Eisen abgeschiedene Sauerstoffmenge nicht hinreicht, den chemisch entwickelten Wasserstoff zu entfernen. Das Passivwerden eines Eisendrahts durch Verbindung mit einem anderen ist es gerade, was Hr. Schoenbein als Hauptbeweis gegen die Faraday'sche Hypothese ansieht ¹⁾. Er hält dafür, dafs dieselbe Wirkung, welche den einen Draht passiv macht, den anderen activ machen würde. Das kann auch unter Umständen der Fall seyn, besonders wenn sich die Drähte in einer stark reducirend angreifenden Flüssigkeit befinden. Z. B. Ein Eisendraht ist in verdünnter Schwefelsäure als positive Elektrode passiv geworden, und wird nun mit einem activen Draht berührt, so wird wegen des geringen Leitungswiderstandes, den die zwischen den berührenden Drähten liegende Flüssigkeitsschicht darbietet, die Stromintensität zwischen denselben hinreichend seyn, die Oberfläche des passiven Drahtes zu reduciren. Dadurch tritt ein Moment ein, in welchem beide Drähte in gleichem elektromotorischen Zustande befindlich sind, der Strom hört also zwischen ihnen auf, und beide werden, wie *ein* zusammenhängender Draht, aufs Neue durch die Wirkung der Kette passiv; dieser Versuch löst den gemachten Einwurf sehr einfach; in Salpetersäure passiv gemachtes Eisen läßt ihn natürlich nicht mit gleichem Erfolg wiederholen, weil der Wasserstoff, der zur Reduction der Oxydhaut erforderlich wäre, wie in der constanten Kette von der Salpetersäure absorbirt wird.

Eine bedeutende Rolle spielt offenbar der Strom zwischen activem und passivem Eisen bei allen Phänomenen,

1) Diese Annalen, Bd. 39, S. 350.

welche das verschiedenartige Eintauchen und Herausziehen der Drähte aus einer Flüssigkeit zeigt. Ein in Salpetersäure tauchender passiver Eisendraht wird activ durch starkes Erschüttern ¹⁾. Der Grund hiervon liegt wohl darin, daß durch die Erschütterung die äusseren, activen Eisentheile mit Flüssigkeit benetzt werden, und so eine Kette hergestellt wird, in welcher das passive Eisen als negatives Metall positiv polarisirt wird. Hr. Mousson hat dieß Experiment ähnlich aufgefaßt, aber wieder mit Anwendung der salpetrigen Säure, als der passiv machenden Substanz, während man doch den Versuch mit der positiven Elektrode einer Kette ganz eben so anstellen kann. Wo die Passivität einer nachdrücklicheren Oxydation, z. B. einem Anlaufen, zu danken ist, wird auch die Reduction nicht durch so kurze Wirkungen der Kette möglich gemacht. Offenbar wird man ganz dasselbe von einem passiven, zum Theil in die Säure getaucht gewesenen Draht sagen können, der herausgenommen, und z. B. auf eine Glastafel gelegt wird. Daß keiner der Bestandtheile der atmosphärischen Luft diesen Einfluss hat, ist bereits durch Versuche dargethan; daß aber gerade dieß Benetzen der activen Theile das Erregende ist, sieht man, wenn man einen Eisendraht in seiner ganzen Länge passiv macht und an einem isolirenden Griff heraushebt, oder diejenigen Theile, welche aus der Flüssigkeit herausragen, mit einer isolirenden Schicht überzieht. Einen so behandelten Eisendraht kann man lange an der Luft liegen lassen, ohne eine Veränderung an ihm zu bemerken. Die Mittel, durch welche das Activwerden an der Luft noch unterstützt wird, sollen weiter unten besprochen werden.

Mousson hat versucht, auf ähnliche Gründe das von Hrn Schoenbein ²⁾ mitgetheilte Factum zurückzuführen, daß ein Draht in Salpetersäure besser passiv wird, wenn man ihn öfter wieder herauszieht und wieder eintaucht. Es

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 397.

2) Ebendasselbst, Bd. 38, S. 444.

soll sich das Eisen bei jedesmaligem Ausheben oxydiren, und beim Wiedereintauchen einen Strom veranlassen, welcher dem Eisen salpetrige Säure zuführt. Hiergegen ist das oben Eingewandte zu wiederholen, außerdem aber sieht man nicht, weshalb das Eisen sich beim Ausheben nicht in der Säure selbst oxydiren soll. Die Luft kann doch wohl bei diesen momentanen Veränderungen keinen Einfluss ausüben. Ich glaube vielmehr die ganze Erscheinung so erklären zu müssen, daß, wenn eine Salpetersäure zu verdünnt ist, um Eisen augenblicklich passiv zu machen, es darauf ankommen wird, die geringe Oxydhaut, welche sich gebildet hat, nicht durch die, an der Stelle entstandene, salpetrige Säure wieder zu reduciren. Man hebt deshalb den Draht aus, und bringt ihn in eine, an salpetriger Säure ärmere Salpetersäure. Für diese Erklärung spricht der Umstand, daß nicht das Ausheben, sondern das Verändern des Platzes in der Salpetersäure das Wesentliche ist, wie dieß auch Andrews in Bezug auf die Passivität des Wismuths anführt ¹⁾.

Ueber die Ketten, welche aus passivem Eisen und anderen Metallen gebildet werden, läßt sich die allgemeine Regel aufstellen: Ein passiver Eisendraht, der in der Flüssigkeit mit einem negativeren Metall berührt wird, bleibt passiv, alle positivere, wie Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Blei, welche Herschel ²⁾ nennt, machen ihn activ. Die letzteren können daher actives Eisen nicht passiv machen, denn wird zwischen einem von ihnen, das negativer als Eisen ist, z. B. Kupfer und activem Eisen, eine Kette hergestellt, so wird Eisen oxydirt, und verwandelt sich dadurch in das negativere Metall, erhielt also gleich durch sein Passivwerden die Nothwendigkeit, in den activen Zustand zurückzukehren. Ein einfaches Berühren mit einem Nichterreger der Contactelektricität, z. B. mit Glas, hat, nach Herschel's Beobachtung, gar keine Wirkung,

1) Diese Annalen, Bd. 45, S. 126; aus *Phil. Mag.*, 3 Ser., XII, p. 305.

2) Diese Annalen, Bd. 32, S. 211.

und kann sie auch nicht haben, weil keine Kette, und folglich weder Oxydation noch Reduction des Eisens, hergestellt ist. Ein starkes Reiben mit einer scharfen Kante macht dagegen passives Eisen activ, offenbar aus dem Grunde, weil nur an irgend einer Stelle die Oxydhaut entfernt zu werden braucht, um zwischen dem passiven und dem metallisch gewordenen Eisen eine Kette herzustellen, durch deren Wirkung das passive Eisen reducirt wird. Dieselben Metalle, welche innerhalb der Flüssigkeit durch Berührung das Eisen activ machen, thun es auch bei Drähten, welche aus derselben genommen sind. Herschel hat darüber die Beobachtung gemacht, dafs das Activwerden immer von der Berührungsstelle anfangt, und nach beiden Seiten hin fortlaufe. Nach der bisher gemachten Annahme mufs diefs so seyn, denn wenn sich die Stromintensitäten umgekehrt wie die Widerstände verhalten, so mufs die reducirende Wirkung an jeder Stelle des negativen Metalls um so später denselben Grad erreicht haben, je entfernter dieselbe von der Berührungsstelle liegt.

Am deutlichsten geht die Richtigkeit der gegebenen Erklärung aus einem von Herschel, a. a. O., beschriebenen Versuch hervor. Ein Eisendraht wird in der Mitte durch einen Wachtring in zwei Theile getheilt und in Salpetersäure der ganzen Länge nach passiv gemacht. Wird er innerhalb der Säure mit Kupfer oder einem anderen positiveren Metalle berührt, so wird er in seiner ganzen Länge activ, hat man ihn aber zuvor herausgenommen, und berührt ihn irgendwo mit Kupfer, so wird nur der auf derselben Seite des Wachtringes liegende Theil activ. Die Erklärung liegt sehr nahe: in der Flüssigkeit ist der ganze Draht mit dem berührenden Kupfer durch einen feuchten Leiter verbunden, so dafs er ganz die reducirende Wirkung der Kette erfahren mufs; in der Luft sind die, jenseits des Wachses liegenden Eisentheile gar nicht mehr innerhalb des Stromes, weil die benetzenden Flüssigkeiten beider Enden gegen einander isolirt sind; es kann folglich nur das berührte Ende reducirt werden. Wurde der in

gleicher Weise vorgerichtete Draht gebogen, und die eine Hälfte in der Säure gelassen, während die andere ausgehoben war, so wurde diese durch Berühren mit Kupfer activ, die eingetauchte blieb passiv. Wurde nun aber auch der andere Theil eingetaucht, so wurden beide activ. Der Grund davon ist wieder, daß im ersten Falle nur ein Theil, im zweiten beide als Theile der Kette zu betrachten sind.

Die ganze Reihe zum Theil sehr complicirt scheinender Phänomene, welche bei Zusammenstellung von Eisen- und anderen Drähten in getrennten Flüssigkeiten auftreten, folgt ebenfalls aus der Annahme, daß die Passivität eine Wirkung der Oxydation ist. Der Grundversuch hierzu ist der von Schoenbein beschriebene ¹⁾. Nachdem ein Eisendraht mit einem passiven Draht verbunden und beide in getrennte, durch Heber communicirende Gefäße mit Salpetersäure getaucht waren, wurde statt der Heber ein Platindraht in beide Gefäße gebracht. Der Erfolg war wie vorher; der Draht *a* (Fig. 3, Taf. I) blieb ebenfalls activ. Wurde aber der Verbindungsdraht *cd* aus einem positiveren Metall, z. B. Kupfer, gemacht, so trat Passivität ein. Diefes war nicht anders zu erwarten, denn die schwache Eisenkette wird an den negativ-metallischen Elektroden (z. B. aus Platin) eine so starke Polarisation hervorrufen, daß die Stromintensität zu sehr geschwächt wird, um die Oxydation einzuleiten. Bei Kupferelektroden dagegen wird, bei der geringen Polarisation, die Intensität sehr bedeutend bleiben. Bei Anwendung einer oxydablen Verbindung ist also eine viel kräftigere Oxydationswirkung am Drahte *a*, als bei negativ-metallischen, so daß das Eisen passiv werden kann.

Hr. Schoenbein bemerkt hierzu, daß es gut wäre die beiden Enden *c* und *d* aus verschiedenen Metallen zu fertigen. Die Wirkung dieser Veränderung ist, so ausgesprochen, nicht klar einzusehen, man muß vielmehr sagen: die Passivität tritt am leichtesten ein, je stärker positiv *c* und je stärker negativ *d* ist, denn dann werden die elektromo-

1) Diese Annalen Bd. 40, S. 193

torischen Kräfte der beiden Ketten sich summiren, und nur um so schnellere Oxydation an *a* hervorrufen. Wurden vier getrennte Gefäße mit Salpetersäure angewandt, von denen das erste und zweite, und das dritte und vierte durch oxydable Bogen, das zweite und dritte durch Platindraht, und das erste und vierte durch Eisendraht verbunden sind, dessen eines eingetauchtes Ende passiv ist, so wird das andere beim Eintauchen nicht passiv. Dieser Versuch ist im Ganzen derselbe, wie der mit zwei Gefäßen und einem Platindraht, denn die Polarisation stört hier wie dort, ohne daß die elektro-positiven Drähte etwas nützen könnten.

Ist sowohl der Draht *pa*, als *cd* von Eisen, sind die Enden *p* und *d* durch Glühen passiv gemacht, und man taucht *pa*, dann *d* und zuletzt *c* ein, so wird *c* ebenfalls passiv, denn es entsteht eine zusammengesetzte Kette, deren Elemente aus activem und passivem Eisen in gleichem Sinne die Oxydation des activen Eisens begünstigen. Ist das Ende *d* ebenfalls activ, so ist wieder eine durch einen Eisenbogen *cd* geschlossene Kette vorhanden, d. h. eine solche, die sich wie jede andere Kette mit oxydablen Elektroden verhalten wird. Wird umgekehrt zuerst *c*, dann *d* eingetaucht, so hat sich *c* schon mit chemisch entwickeltem Wasserstoff umgeben, also positiv polarisirt, ehe die Kette geschlossen ist, so daß die Abhängigkeit der Passivität von der Folge des Eintauchens hier ganz dieselben Gründe hat, wie in den früher besprochenen Fällen. Bei allen diesen Versuchen wird es natürlich gleichgültig seyn, ob man einen oder eine Reihe von Drahtbögen zur Verbindung der Flüssigkeiten benutzt, und ob dieselben gleichzeitig oder nach einander, aber immer in derselben Ordnung, eingelegt werden.

Hr. Schoenbein hat zu diesen Versuchen selbst eine Erklärung gegeben, bei welcher er hauptsächlich auf die Uebergangswiderstände Rücksicht genommen hat. In dem Falle nämlich, wo *d* passiv war, sollen die Widerstände in den sich kreuzenden Ketten geschwächt werden, und wenn *d* activ ist, soll der Widerstand nicht groß genug

seyn, um den Strom unter die nöthige Stärke zu bringen. Ich muß gestehen, daß mir diese Schlüsse und ihre Grundlagen nicht ganz klar geworden sind, jedenfalls aber gehören sie noch einer Zeit an, in der unsere Kenntnisse von den Widerständen noch weit unklarer waren, als gegenwärtig.

Bei allen vorhergehenden Versuchen war angenommen worden, daß der Eisendraht durch Anlaufen passiv gemacht worden war. Natürlich kann auch eine andere Methode angewandt werden, und Hr. Schoenbein hat dies gethan, indem er das Eisen unten mit einer Hülle von Bleisuperoxyd versah ¹⁾. Nur findet hierbei ein wesentlicher Unterschied in der Dauer der Versuche statt, weil Bleisuperoxyd noch negativer als Platin ist ²⁾. Bildet man also eine Kette aus Platin und Eisen, das mit Bleioxyd überzogen ist, so wird an letzterem durch reducirende Wirkung des Wasserstoffs das Superoxyd aufgelöst, um so schneller, je dünner die Schicht ist. Daß dies wirklich auf Kosten des Stroms geschieht, ist wohl an sich klar; auf die Frage, welche Hr. Schoenbein vorzüglich behandelt, woher dieser Strom entsteht, will ich nicht eingehen; die Annahme indess, welche Hr. Schoenbein für nöthig hält, daß nämlich, auch wenn der Zersetzungstendenz keine Folge geleistet wird, diese Tendenz doch die reelle Aeußerung einer Kraft ist, und dadurch wirklich einen Strom hervorruft, möchte ich mir etwas gewagt zu nennen erlauben.

Von den vorhergehenden Erscheinungen scheinbar sehr verschieden, in der That aber ihnen ganz analog, ist der von Hrn. Schoenbein angestellte Versuch, bei welchem zwei Ketten mit ihren Elektroden in zwei Gefäße mit Salpetersäure tauchen, in jedes die positive Elektrode der einen, die negative der anderen Kette. Verbindet man beide Gefäße durch einen Eisendraht, dessen zuerst eingetauchtes Ende passiv ist, so wird das andere beim Eintauchen

1) Diese Annalen, Bd. 41, S. 45.

2) Ebendasselbst, Bd. 43, S. 91.

ebenfalls passiv. Ist ein Strom stärker als der andere, so muß das passive Ende mit der positiven Elektrode der stärkeren Kette in ein Gefäß tauchen. Im Fall wo beide Ketten dieselbe Stärke haben, scheinen sie ganz überflüssig zu seyn. Die Polarisationen an den Elektroden kommen ebenfalls nicht in Betracht, da sie sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Es ist also wieder eine Kette von passivem und activem Eisen, die durch einen Drahtbogen, allerdings von etwas complicirter Gestalt, geschlossen wird. Ist aber die eine Kette stärker, so kommt nur die Differenz beider Intensitäten in Betracht, und da muß natürlich das passive Drahtende mit der positiven Elektrode der stärkeren Kette in ein Gefäß tauchen, weil nur unter dieser Bedingung die beiden zusammengesetzten Ketten in gleichem Sinne wirken, und eine Oxydation des Eisens hervorbringen können.

Endlich sey noch eine dieser complicirteren Wirkungen hier erwähnt ¹⁾. Eine passive Eisengabel taucht mit beiden Enden in ein Gefäß mit Salpetersäure und ist außerhalb mit einem in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Platindraht verbunden. Man berührt ein Ende des Eisenrahts unter der Flüssigkeit mit einem positiven Metall, so wird jenes activ, nicht aber das zweite Ende. Nimmt man nun den Platindraht fort, so wird auch das zweite Ende activ. Die Erklärung hierfür ist folgende: Jeder der beiden Eisen-drähte bildet eine Kette mit Platin, woran dieses das negative Metall ist. Das Eisen wird also oxydirt und passiv. Berührt man einen Draht mit einem positiveren Metall, so wird an ihm Wasserstoff entwickelt, und er reducirt. Gegen den anderen Draht kann diese Wirkung noch nicht so merklich werden, weil die Intensität der Kette zwischen berührtem Eisen und dem berührenden Metall wohl schon merklich ist gegen die Eisenplatinkeite, nicht aber die mit dem anderen Eisenende gebildete Kette, deren Widerstand unverhältnißmäfsig viel gröfser ist. Nimmt man aber den Platindraht weg, so macht sich auch am anderen Eisen-

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 398.

ende die reducirende Wirkung der neuen Kette geltend, und es wird ebenfalls activ.

Eine der auffallendsten Passivitätserscheinungen ist die, welche Hr. Schoenbein ¹⁾ mit dem Namen des Pulsirens bezeichnet. Wird ein Eisendraht in starker Salpetersäure passiv gemacht und dann in der Flüssigkeit mit Kupfer berührt, so wird er nicht momentan activ, sondern wechselt in immer kürzeren Intervallen zwischen Activität und Passivität. Hr. Schoenbein, der doch an einer anderen Stelle ²⁾ die ganze Erscheinung der Passivität in eine polar verschiedene Anziehung der Eisen- und Sauerstoffatome setzt, fürchtet doch gerade an dieser Stelle, eine verschiedene Affinität zwischen Eisen und Sauerstoff in verschiedenen Zuständen annehmen zu müssen, um das ganze Phänomen aus der Faraday'schen Hypothese erklären zu können. Dem ist durchaus nicht so. Beim Berühren mit Kupfer wird das passive Eisen als negatives Metall reducirt, also positiver. Sobald beide Metalle in einen gleichen elektromotorischen Zustand gekommen sind, hört jeder Strom zwischen ihnen auf, das Eisen wird also durch die Salpetersäure wieder dieselbe Wirkung erleiden, als ob es allein in dasselbe getaucht würde, also oxydirt werden. Diese abwechselnde Reduction und Oxydation müßte eine fortwährende, d. h., wie Hr. Schoenbein selbst sagt, das Pulsiren isochrom seyn, wenn der Zustand der Säure immer derselbe bliebe. Er bleibt es aber nicht, sondern durch das jedesmalige Activwerden des Drahts wird er mehr und mehr mit salpetriger Säure umgeben; das Activwerden muß also immer rascher eintreten und endlich ununterbrochen fortbestehen, sobald die Säure nicht mehr im Stande ist das Eisen passiv zu machen. Dafs das Passivwerden wirklich eine Folge der Salpetersäurewirkung ist, sieht man daraus, dafs die Pulsationen von Anfang an um so schneller aufeinanderfolgen, je verdünnter die Säure ist, und dafs sie bei einer

1) Diese Annalen, Bd. 38, S. 446.

2) Ebendasselbst, Bd. 44, S. 74.

zu schwachen Säure gar nicht mehr eintreten. Hr. Mousson hat auch diese Erscheinung durch seine Hypothese zu erklären versucht, doch sollte man nach dieser glauben, daß die Intervalle immer größer werden, und die Drähte endlich wieder ganz passiv werden müßten, weil sich ja die Menge der freiwerdenden salpetrigen Säure beständig vermehrt.

In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zeigt ein passiver Draht ganz ähnliche Wechsel, wie sie Keir und Wetzlar, und nach ihnen Fechner ¹⁾ beobachtet haben. Von diesen soll weiter unten die Rede seyn.

III. Fällung der Metalle durch Eisen aus ihren Lösungen.

Das Eisen, und nächst ihm diejenigen Metalle, bei welchen die bisher angeführten Erscheinungen der Passivität beobachtet werden, zeigt bedeutende Anomalien beim Fällung der Metalle aus ihren Lösungen. Der allgemein angenommene Satz: jedes Metall wird durch jedes positivere gefällt, ist nur richtig, sobald gewisse Bedingungen erfüllt sind, die aus dem ganzen Vorgange, den wir bei einer Metallfläche stattfindend denken, abgeleitet werden können. Hat nämlich die Fällung eines Metalles durch ein positiveres einmal begonnen, so ist dadurch eine einfache Kette zwischen dem fällenden und dem gefällten Metall hergestellt. An letzterem, als dem negativen Pole, wird nunmehr die Metallfällung fortgesetzt, während das freigewordene Sauerstoffatom zum esteren geht. Sind nun die Bedingungen, unter welchen ein Metall gefällt werden soll von der Art, daß das gebildete Oxyd in statu nascente aufgelöst wird, so wird die Fällung ihren ungestörten Fortgang haben. Bleibt aber das Oxyd als solches zurück, wenn auch nur theilweise das fällende Metall überkleidend, so sind zwei Fälle möglich. Steht das gebildete Oxyd in der Spannungsreihe dem positiven Pol näher, als das zu fällende Metall, so wird auch jetzt noch die Fällung stattfinden. Ist das Oxyd sehr elektro-negativ, so wird mit dem

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 417.

Beginnen der Fällung sogleich deren Ende gegeben seyn, weil die Oberfläche des fallenden Metalls in keinem elektrischen Gegensatze weiter gegen das zu fallende steht. Diefes auf unser Metall, das Eisen, angewandt:

Wird Eisen in eine Metalllösung gebracht, welche überschüssige Basis enthält, z. B. in eine ammoniakalische Kupferlösung, so wird sich das Eisen mit einer Oxydhaut bekleiden, welche ungelöst bleibt, weil das freiwerdende Säureatom durch Ammoniak gebunden wird. Das Eisen wird folglich passiv werden und die Metallfällung aufhören. Wird das Eisen in eine neutrale Salzlösung gebracht, so wird die Oxydation desselben um so kräftiger seyn, je negativer das zu fallende Metall ist, weil in gleichem Maasse die Intensität des gebildeten Stromes wächst. Silbersalze werden also unter sonst gleichen Umständen stärkere Passivität erzeugen, als Kupfersalze. Von den Silbersalzen erregt, wie schon Keir, und nach ihm Wetzlar gezeigt haben, das salpetersaure die stärkste Passivität. Wegen der großen Löslichkeit dieses Salzes (1 Theil Salz in 1 Theil kalten Wassers) befindet sich die freiwerdende Säure in einem solchen Grade der Concentration, dafs sie das gebildete Oxyd nicht zu lösen vermag, und schon selbst Passivität hervorbringen würde. Eine Verdünnung der Lösung reicht daher, nach Fechner's Beobachtung ¹⁾, hin, um die Fällung des Silbers einzuleiten. Das schwefelsaure Silberoxyd dagegen ist sehr schwerlöslich (1 Theil in 88 Theilen kochenden Wassers), so dafs die freiwerdende Schwefelsäure sich schon in einem hohen Grade der Verdünnung befindet, und daher reducirend wirkt. Beim schwefelsauren Kupferoxyd findet diese starke Verdünnung nicht statt, denn ein Theil Kupfervitriol löst sich in 4 Theilen kalten Wassers, deshalb kann Eisen in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer, nicht aber von schwefelsaurem Silber passiv werden. In alkoholischen Lösungen bleibt Eisen ebenfalls passiv, weil die auf ihm entstandene Oxydhaut

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 409.

haut in der umgebenden Flüssigkeit unlöslich, oder doch sehr schwerlöslich ist.

Ist durch die plötzliche Wirkung des Eisens auf ein stark negatives Metall, wie das Silber, eine Reduction eingetreten, auf deren Kosten sich das Eisen oxydirt hat, also negativer geworden ist als Silber, so löst sich der entstandene Niederschlag wieder auf. Diese Erscheinung, welche Wetzlar schon bemerkt hat, welche aber Fechner in ausgedehnterem Maasse so beobachtete ¹⁾, dafs ein vier- bis sechsmaliges Umspringen des elektromotorischen Zustandes des Eisenstabes stattfand, ist der oben erwähnten Pulsationserscheinung ganz analog, welche ein Eisenstab in Salpetersäure zeigt. Dafs die abwechselnde Fällung und Lösung des Silbers in der That eine Folge des veränderten elektromotorischen Zustands ist, hat Fechner durch seine schönen Versuche mittelst des Galvanometers nachgewiesen. In allen Fällen, in welchen Eisen die Lösung eines negativen Metalls nicht fällte, hatte sich sein elektromotorischer Zustand so geändert, dafs es den edlen Metallen zur Seite gestellt werden konnte. Der Grund dieser Veränderung ist, nach Fechner's ²⁾ Urtheil, in einer materiellen Oberflächenveränderung zu suchen. Woher diese eintritt, bleibt noch zweifelhaft. Ich glaube durch das Verfolgen der Faraday'schen Annahme auch diesen Zweifel zu beseitigen; durch die Annahme, nach welcher Martens das Eisen wohl in seinem elektromotorischen, nicht aber im materiellen Zustande verändert glaubt ³⁾, sind wir jedenfalls wohl um eine Hypothese, nicht aber um eine Theorie reicher geworden.

Die vorher besprochenen Versuche Schönbein's, bei welchen ein gebogener Eisendraht in zwei getrennte, durch einen anderen Draht oder einen gefüllten Heber verbundene Leitungsflüssigkeiten taucht, lassen sich in Metalllösungen mit ganz entsprechenden Resultaten anstellen ⁴⁾.

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 417.

2) A. a. O. S. 419.

3) Diese Annalen, Bd. 55, S. 437 ff., S. 612 ff.

4) Ebendasselbst, Bd. 41, S. 45.

Weitere Erklärungen für diese Erscheinungen können daher füglich unterbleiben.

Das scheinbare Mitwirken der Luftberührung bei der Metallfällung, welche Fischer beobachtet hat, schreibt er der Wirkung der Salzsäure zu ¹⁾, welche sich an der Berührungsstelle zwischen Luft und Flüssigkeit bildet. In der That liegt wohl die ganze Wirkung in dieser Berührungsstelle. Während nämlich ein ganz in der Flüssigkeit befindlicher Eisenstab durch Oxydation passiv geworden wäre, steht es jetzt durch die, capillar am herausragenden Drahte emporsteigende Flüssigkeitsschicht mit reinem Eisen (dem äußeren Drahtende) in leitender Berührung, so daß zwischen beiden Enden eine Kette geschlossen ist, deren negatives Element in der Flüssigkeit befindlich ist, und folglich das Metall reducirt. Die Reduction, beginnt von der Berührungsstelle, denn von hier nimmt der Leitungswiderstand nach den unteren Theilen, wegen der größeren Entfernung, zu. Das Herausragen des Eisendrahts hat daher denselben Erfolg, als ob der eingetauchte Draht in der Flüssigkeit mit einem positiven Metalle berührt würde.

Die eine Frage, welche noch zu beantworten bleibt, ist die: warum zeigt gerade das Eisen die Passivitätserscheinungen in unverhältnißmäßig höherem Grade, als alle übrigen Metalle? Die Beantwortung läßt sich zum Theil durch Versuche geben, welche den von Fechner angestellten entsprechen. Taucht man ein Zink- und ein Silberstäbchen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und verbindet beide durch ein Galvanometer, so ist das Zink activ, zeigt sich aber auch positiv gegen das Silber. Eben so ist ein Zinkstab, der als positive Elektrode in einer alkalischen Lösung gedient hat, und dadurch oxydirt ist, positiv, wenn man ihn mit Kupfer zur hydro-elektrischen Kette verbindet. Der Grund, weshalb das Eisen besonders zur Passivität disponirt ist, liegt daher wohl in dem großen Abstände, der zwischen dem Eisen und seinem Oxyde in der elektri-

1) Diese Annalen, Bd. VI, S. 52.

schen Spannungsreihe stattfindet; und in der That, während Eisen gegen Kupfer positiv ist, verhält sich angelauenes (erhitztes) Eisen gegen angelauenes Kupfer negativ. Man kann also wohl sagen: Ein Metall zeigt die Passivitätserscheinungen um so stärker, je größer die elektromotorische Kraft zwischen ihm und seinem Oxyde ist.

V. *Ueber Salpetersäurebildung und Nitrification; von C. F. Schoenbein.*

Zu den noch sehr unvollkommen begriffenen Thatsachen der Chemie gehört die freiwillige Bildung von Salpetersäure oder von salpetersauren Salzen. Die Einen sagen: es bilde sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger Körper und Anwesenheit einer kräftigen Basis die Salpetersäure in der Weise, daß der nascirende Stickstoff der in Zersetzung begriffenen Substanzen mit dem Sauerstoff der Luft unter dem Einfluß der prädisponirenden Verwandtschaft der Salzbasis sich chemisch verbinde. Andere behaupten: die fragliche Säure entspringe gänzlich aus den Bestandtheilen der Atmosphäre, und es sey eine Art von Capillarität gewisser poröser Körper, welche die Elemente der Salpetersäure so verdichte, daß dieselben sich zu Salpetersäure vereinigen, falls sie mit einer kräftigen Salzbasis in Berührung stehen. Noch Andere meinen: daß auf beiden Wegen die Nitrification zu Stande komme, und die allerneueste Ansicht, glaube ich, ist diejenige, welche die Salpetersäure aus Ammoniak entstehen läßt. Was allein als sicher gelten kann, ist die Thatsache, daß die freiwillige Salpeterbildung noch durch keine entscheidenden Versuche in das gehörige Licht gestellt worden. Bei dem theoretischen Interesse, welches sich an dieses noch so übel verstandene chemische Phänomen knüpft, muß es äußerst erwünscht seyn, neue Thatsachen kennen zu lernen, geeignet zu einem richtigen Ver-

ständniß der spontanen Nitrification zu führen. Vielleicht liefern folgende Angaben einen kleinen Beitrag zur Begründung der Theorie der Salpeterbildung.

Schon vor einigen Jahren ermittelte ich die Thatsache, daß Kalilösung, lange genug mit ozonhaltiger Luft geschüttelt, eine Flüssigkeit liefert, welche, wenn gehörig concentrirt und mit reiner Schwefelsäure etwas übersättigt, ringsum einen in sie gebrachten Eisenvitriolkrystall eine bräunliche Färbung verursacht. (Siehe mein Werkchen: »Ueber die Erzeugung des Ozons«, Seite 111 bis 112.) Diese Thatsache suchte ich aus der Annahme zu erklären, daß sich unter den angegebenen Umständen etwas salpetersaures Kali gebildet habe. Beifügen will ich noch, daß die gleiche Kalilösung, wenn mit Schwefelsäure übersättigt und durch Indigo merklich gebläut, bei der Erwärmung farblos wird.

Eine andere Thatsache, die hieher gehört, und mir von ziemlich großer Wichtigkeit zu seyn scheint, besteht in Folgendem. Die sogenannte phosphatische Säure, welche man bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte atmosphärische Luft erhält, hat die Eigenschaft, wenn durch Indigolösung merklich blau gefärbt, bei der Erwärmung farblos zu werden. Langsamer, d. h. im Laufe einiger Stunden, findet diese Entfärbung auch in der Kälte statt. Wird in fraglicher Säure chemisch reines, d. h. von jodsaurem Kali völlig freies Jodkalium gelöst, so färbt sie sich ziemlich rasch braungelb, eben so bläut sie in kurzer Zeit den Jodkaliumkleister ziemlich stark. Sättigt man die Säure mit Kalkhydrat, und behandelt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, so bleibt nach der Verdampfung ein Salz zurück, das alle Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks besitzt. Alle diese Reactionen kommen nun weder der phosphorichten noch der Phosphorsäure zu, und finden ihre Erklärung in der Annahme, daß in der phosphatishcen Säure Salpetersäure anwesend sey.

Hr. von Fellenberg hat neulich in den *Archives de l'électricité* Resultate veröffentlicht, aus welchen er gleichfalls den Schluß zieht, daß bei der Behandlung kräftiger

Salzbasen, z. B. der Kalkmilch, mit ozonisirter Luft entweder salpetricht- oder salpetersaure Salze sich bilden. Derselbe hat auch an der phosphatischen Säure Beobachtungen gemacht, die mit den meinigen übereinstimmen. Der Lausanner Chemiker läßt es zwar unentschieden, ob die salpetrichte Säure vom Ozon verschieden oder mit demselben einerlei sey, scheint sich aber doch gegen letztere Meinung hinzuneigen. Dafs diese Ansicht völlig ungegründet ist, glaube ich genügend nachgewiesen zu haben; denn nach meinen Erfahrungen zerstört das Ozon augenblicklich die salpetrichte Säure unter Erzeugung von Salpetersäure; leuchtet der Phosphor nicht im Mindesten in atmosphärischer Luft, wenn diese auch nur geringe Mengen salpetrichtsaurer Dämpfe enthält, während die Lichtentwicklung um so lebhafter ausfällt, je stärker die Ozonatmosphäre ist, in welcher sich der Phosphor befindet. Ferner wird das blaue Lackmuspapier in der concentrirtesten Ozonatmosphäre durchaus nicht geröthet, sondern einfach gebleicht, während eine Luft, die nur Spuren von salpetrichter Säure enthält, das gleiche Papier noch merklich röthet. Dafs übrigens das Ozon mit der salpetrichten Säure nichts zu thun hat, geht unmittelbar aus der Thatsache hervor, dafs dasselbe auch bei vollkommener Abwesenheit des Stickstoffs erzeugt werden kann. Unter Mithülfe des Phosphors entbindet sich reichlich Ozon aus einem feuchten Gemeng von Sauerstoff und Kohlensäure, oder von Sauerstoff und Wasserstoff, in welchem keine nachweisbare Menge von Stickstoff enthalten ist. Ozon bildet sich am positiven Pole einer Volta'schen Säule aus schwefelsäurehaltigem Wasser, in dem keine Spur von Stickstoff oder einer dieses Element enthaltenden Materie vorhanden ist. Ozon wird endlich erzeugt beim Durchgang elektrischer Funken durch wasserhaltigen Sauerstoff, der so rein ist, als er nur immer erhalten werden kann. Wenn sich nun ein Nitrat dadurch bilden sollte, dafs man dieses Ozon gleichzeitig in Wechselwirkung setzte, z. B. mit Kalkmilch und atmosphärischer Luft, d. h. Stickstoff, so würde hieraus erhellen, dafs die unter solchen Umständen

sich erzeugende Salpetersäure zunächst dem Ozon ihre Entstehung verdankt, in sofern bloße Luft, mit Kalkmilch behandelt, kein Nitrat hervorzubringen vermag.

Auf welche Weise soll aber das Ozon zu einer solchen Nitrification beitragen? Meine bisherigen Versuche haben zur Genüge dargethan, daß diese Substanz ein äußerst kräftiges Oxydationsmittel ist, so kräftig in der That, daß selbst Jod und Silber bei gewöhnlicher Temperatur in Jodsäure und Silberhyperoxyd übergeführt werden. Ist nun der im Ozon enthaltene Sauerstoff so stark chemisch erregt, daß er sich mit so schwierig oxydirbaren Körpern, wie mit Jod und Silber, so leicht vereinigt, so kommt es mir nicht unwahrscheinlich vor, daß dieser gleiche Sauerstoff, unter gegebenen Umständen auch mit dem Stickstoff chemisch sich zu verbinden im Stande sey.

Nach meiner Meinung (siehe in meinem Werkchen: »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper«, die Abhandlung von Seite 77 bis 98) giebt es keine Stickstoffverbindung $=\text{NO}_5$; denn ich betrachte das erste Salpetersäurehydrat als $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ und die normalen Nitratre als $\text{NO}_4 + \text{RO}_2$. Salpetersaurer Kalk ist demnach für mich $\text{NO}_4 + \text{CaO}_2$, und gehen wir von dieser Ansicht aus, so müßte die Bildung des Kalknitrats unter Beihülfe des Ozons auf folgende Weise erklärt werden. Der chemisch erregte Sauerstoff des letzteren verwandelt das Calciumoxyd in Superoxyd und den Stickstoff der atmosphärischen Luft in NO_4 , oder dasjenige, was die heutige Chemie Untersalpetersäure nennt, welche beiden Substanzen, mit einander verbunden, das Kalknitrat ausmachen. Sollen wir die fragliche Nitrification nach der herrschenden Hypothese erklären, so sagen wir, daß der Sauerstoff des Ozons sich einzig nur mit dem Stickstoff zu Salpetersäure vereinigt, und diese dann, mit dem Calciumoxyd zusammentretend, Kalknitrat bildet.

Die Thatsache, daß sich bei der Einwirkung elektrischer Funken auf wasserhaltige atmosphärische Luft Salpetersäure erzeugt, hat Cavendish schon im Jahre 1785 ermittelt,

und von mir ist in neuerer Zeit gezeigt worden, daß sich unter den erwähnten Umständen auch noch Ozon bildet. Davy hat die Beobachtung gemacht, daß am positiven Pole einer Säule Spuren von Salpetersäure auftreten, wenn durch luft- oder stickstoffhaltiges Wasser ein Volta'scher Strom geht, und ich habe dargethan, daß hiebei ebenfalls Ozon zum Vorschein kommt. Aus oben mitgetheilten That- sachen erhellt nun ferner, daß der Phosphor bei gewöhn- licher Temperatur auf ein feuchtes Gemeng von Sauer- stoff und Stickstoff gerade so einwirkt, wie dieß die elek- trischen Funken thun. Auch unter diesen Umständen bil- det sich gleichzeitig Salpetersäure und Ozon.

Das gleichzeitige Auftreten beider Substanzen unter schein- bar so verschiedenartigen Umständen muß der Vermuthung Raum geben, daß die Bildung der einen Verbindung in irgend einem Zusammenhang mit der Entstehung der ande- ren stehe. Da mit Hülfe der Funkenelektricität Ozon aus feuchtem Sauerstoff erzeugt werden kann, so erhellt aus dieser Thatsache, daß die Bildung des Ozons von derjeni- gen der Salpetersäure nicht bedingt ist, und es wird so- mit auch höchst wahrscheinlich, daß das unter elektrischem Einfluß in der atmosphärischen Luft entstehende Ozon ganz unabhängig von dem in ihr vorhandenen Stickstoff sich bil- det. Wenn nun aber freies Ozon, mit Kalkmilch und Stick- stoff in Berührung gesetzt, ein Nitrat hervorbringt, so ist es auch möglich, daß das Ozon im Augenblicke seiner Ent- stehung auf vorhandenen freien Stickstoff oxydirend ein- wirkt und NO_4 bildet, welches dann mit weiterem Ozon oder HO_2 sich vereinigend das sogenannte Salpetersäure- hydrat hervorbrächte.

Gemäß dieser Betrachtungsweise entstände somit die beim Elektrisiren der feuchten atmosphärischen Luft, beim Elektrolysiren des stickstoffhaltigen Wassers und beim Ein- wirken des Phosphors auf ein wasserhaltiges Gemeng von Sauerstoff und Stickstoff auftretende Salpetersäure auf eine secundäre Weise: nämlich durch die oxydirende Wirkung, welche das unter den erwähnten Umständen entstehende

Ozon auf den anwesenden Stickstoff ausübte, wie auch in Folge der Fähigkeit des Ozons, mit der Untersalpetersäure Salpetersäurehydrat zu bilden.

Besteht nun ein solcher Zusammenhang zwischen der Bildung von Ozon und der Erzeugung von Salpetersäure, so begreifen wir auch ziemlich leicht das vorhin erwähnte gleichzeitige Auftreten beider Substanzen, und sehen wir ein, daß da, wo Ozon gebildet wird, immer auch Salpetersäure zum Vorschein kommen muß, falls an der Erzeugungsstelle dieses Ozons sich Stickstoff vorfindet.

Wenn, den geäußerten Ansichten zufolge, die Salpetersäure, welche beim Elektrisiren der feuchten Luft, beim Elektrolysiren des lufthaltigen Wassers und dem Einwirken des Phosphors auf ein wasserhaltiges Gemeng von Sauerstoff und Stickstoff entsteht, ihren Ursprung dem unter diesen Umständen auftretenden Ozon verdanken sollte, wie verhält es sich denn mit der Ursache der Entstehung derjenigen Salpetersäure, die sich erzeugt, wenn stickstoffhaltige Materien in Berührung mit kräftigen Salzbasen verwesen? Wiewohl bekannt, besteht die Verwesung organischer Stoffe theilweise in einem Oxydationsproceß oder in einer langsamen Verbrennung der oxydirbaren Bestandtheile dieser Materien. Es ist nun von mir nachgewiesen worden, daß bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, des Aetherdampfs und einiger anderen Stoffe in der atmosphärischen Luft ein höchst kräftig oxydirendes Princip auftritt, das Ozon nämlich. Da nun die Verwesung, welche organische Materien in der Luft, erleiden, recht wohl verglichen werden kann mit der langsamen Oxydation des Phosphors in der gleichen Luft, und erfahrungsgemäß bei letzterem Vorgang sich Ozon erzeugt, so gehört es nicht zu den gewagtesten Vermuthungen, wenn wir annehmen: auch bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materien trete Ozon auf, und es sey dieses Agens, welches zunächst den Stickstoff dieser Substanzen in Salpetersäure umwandle. Wie aber Salpetersäure entsteht bei der langsamen, in der Atmosphäre erfolgenden

Verbrennung des Phosphors, in welchem Körper wir gemäß dem jetzigen Stande der Chemie die Anwesenheit von Stickstoff nicht annehmen dürfen, so könnte es geschehen, daß auch bei den langsamen, in atmosphärischer Luft stattfindenden Oxydationen stickstofffreier organischer Materien, Ozon und somit auch Salpetersäure oder Nitrate sich bildeten. Es scheint mir von großer Wichtigkeit zu seyn, auf experimentellem Wege zu ermitteln, ob wirklich unter den zuletzt bezeichneten Umständen sich Salpetersäure erzeuge oder nicht. Die Entscheidung der gestellten Frage ist nicht nur wichtig für die Theorie der spontanen Nitrication, sie hat auch ihre Bedeutung in Bezug auf einen Gegenstand, der in neuester Zeit so vielfach besprochen wird. Woher zieht die Pflanzenwelt den Stickstoff, welchen wir in so vielen ihrer Gebilde antreffen? Wenn, wie behauptet wird, nur gebundener Stickstoff assimilirbar ist, sollte der Stickstoff der Nitrate nicht eben so gut, wie derjenige des Ammoniaks von den Pflanzen aufgenommen werden können? Man sieht leicht ein, daß im bejahenden Falle der Pflanzenwelt einiger assimilirbarer Stickstoff geboten werden könnte, bloß mit Hülfe der atmosphärischen Luft und stickstofffreier, in Verwesung begriffener organischer Substanzen. Ich will mich jedoch mit diesen heiklen Fragen der Wissenschaft nicht befassen, und die Beantwortung derselben Solchen überlassen, welche es weit besser als ich verstehen mit so verwickelten und schwierigen Gegenständen umzugehen, und sie in's Klare zu setzen.

Basel, den 1. October 1845.

VI. *Ueber die Oxydationsstufen des Stickstoffs;*
von C. F. Schoenbein.

Zu den interessantesten Verbindungen der unorganischen Chemie gehören sicherlich diejenigen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, und, wie wohl bekannt, wird die Zahl derselben von den Einen auf vier, von Anderen auf fünf gesetzt.

Von diesen angenommenen Oxydationsstufen lassen sich drei leicht darstellen, nämlich NO , NO_2 und NO_4 ; was die salpetriche Säure betrifft, so wird zwar behauptet, daß man sie unter gegebenen Umständen erhalten könne; jeder Chemiker weiß jedoch, daß unsere Kenntniß über die fragliche Säure in ihrem isolirten Zustand noch sehr ungenügend ist. Die Verbindung NO_3 kann nach allgemeiner Annahme nicht für sich existiren, und bedarf zu ihrem Bestehen entweder des Wassers oder einer Salzbasis. Es giebt einen Grundsatz, von dem man in der Wissenschaft den allgemeinsten Gebrauch macht oder doch machen sollte; den Grundsatz nämlich: möglichst viele Erscheinungen durch möglichst wenige Ursachen zu erklären. Diese Regel auf die chemischen Erscheinungen anwendend, welche sich auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs beziehen, könnten wir vielleicht mit drei Verbindungen vollkommen ausreichen, und wäre es nicht nöthig das Bestehen von NO_3 und NO_5 als eigenthümliche Säuren anzunehmen.

Hinsichtlich der Salpetersäure suchte ich in meinem Schriftchen: »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper«, es wahrscheinlich zu machen, daß ihr erstes Hydrat nicht aus $\text{NO}_3 + \text{HO}$, sondern aus $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ zusammengesetzt, und ein normales Nitrat nicht als $\text{NO}_3 + \text{RO}$, sondern als $\text{NO}_4 + \text{RO}_2$ zu betrachten sey. Diese Ansicht habe ich nicht nur auf die Möglichkeit der angegebenen Zusammensetzungsweise, sondern auf einige Thatfachen und Analogien zu stützen gesucht. NO_4 mit HO_2 liefert Salpetersäurehydrat, NO_4 mit PbO_2 Bleinitrat. Das Salpetersäurehydrat zerfällt in der Hitze in NO_4 , HO und O , das Bleinitrat in NO_4 , PbO und O . Diese Thatfachen erklären sich genügend aus der Annahme, daß das erste Salpetersäurehydrat $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$, das Bleinitrat $\text{NO}_4 + \text{PbO}_2$ sey. Daß bei der Erhitzung dieser Verbindungen nicht NO_4 und HO_2 oder PbO_2 , sondern NO_4 , HO und O , oder PbO und O erhalten werden, beruht auf dem Umstand, daß die bezeichneten Superoxyde bei höherer Temperatur in Oxyd und Sauerstoff zerfallen. Würde sich

die Untersalpetersäure von den Superoxyden abtrennen können bei einem Wärmegrade niedriger als derjenige, bei welchem sich die letzteren zersetzen, so müßten wir Untersalpetersäure und Superoxyd als Zersetzungserzeugnisse erhalten. In dem vorhin angeführten Werkchen habe ich ferner zu zeigen gesucht, daß die Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure erklärt werden könne aus der Annahme: diese Körper oxydirten sich vorzugsweise auf Kosten des Sauerstoffs des mit der Untersalpetersäure verbundenen HO_2 . Da nun nach meinem Dafürhalten alle Erscheinungen, welche das Salpetersäurehydrat verursacht, vollkommen begreiflich werden, wenn man dasselbe als eine Verbindung von NO_4 mit HO_2 betrachtet; da ferner NO_3 nicht, wohl aber NO_4 und HO_2 darstellbar sind; da endlich durch die Vereinigung der beiden letzten Verbindungen das Salpetersäurehydrat, durch die von NO_4 und RO_2 ein normales Nitrat entsteht, so will es mir als Ueberfluß erscheinen, das Bestehen der Verbindung NO_3 anzunehmen.

Was die salpetriche Säure betrifft, so könnte man dieselbe als eine Verbindung von $\text{NO}_4 + \text{NO}_2$ ansehen ¹⁾; denn es ist eine wohlbekannte Thatsache, daß verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals chemische Verbindungen unter einander einzugehen vermögen. Wird doch die Untersalpetersäure selbst von Manchen als $\text{NO}_3 + \text{NO}_3$ betrachtet. Hinsichtlich der salpetrichsauren Salze ist es eben so gut möglich, daß sie aus $\text{NO}_2 + \text{RO}_2$ bestehen, als daß sie aus $\text{NO}_3 + \text{RO}$ zusammengesetzt sind. Wenn ich mich nicht irre, lassen sich die Nitrate auch durch Zusammenbringen von NO_2 mit RO_2 erzeugen.

Wenn nun nicht die triftigsten Gründe vorliegen sollten, auf der Annahme der Existenz von NO_3 und NO_4 zu bestehen, und wenn wir alle auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs sich beziehenden chemischen Erscheinungen

1) Nach Fritzsche zerfällt die salpetriche Säure schon bei niedriger Temperatur größtentheils in Untersalpetersäure und Stickoxyd, und bekanntlich läßt sich erstere Säure erhalten, wenn bei starker Kälte Untersalpetersäure mit Stickoxyd zusammengebracht wird.

durch die Voraussetzung erklären könnten, dafs es nur drei primitive Verbindungen des genannten Radicals mit Sauerstoff gebe, nämlich NO , NO_2 und NO_3 , so sehe ich nicht ein, warum länger von einer Salpetersäure und salpetrichen Säure die Rede seyn sollte.

Ich will mir erlauben über die drei so leicht darstellbaren und stabilsten Oxydationsstufen des Stickstoffs einige Bemerkungen zu machen, und zwischen denselben eine Vergleichung anzustellen, in der Absicht, die Eigenthümlichkeiten dieser Verbindungen hervorzuheben.

Obgleich das Stickoxydul weniger Sauerstoff enthält als das Stickoxyd, so ist jenes doch nicht im Stande freien Sauerstoff aufzunehmen, und verhält sich dasselbe gegen dieses Element völlig unthätig. Und da in dem Stickoxydul oxydirbare Körper viel leichter verbrennen, als sie es im Stickoxyd thun, so erhellt hieraus, dafs der Sauerstoff in ersterer Verbindung viel lockerer gebunden oder vielmehr in einem anderen Zustand vorhanden ist, als in der zweiten. Ja es läfst sich in einer Beziehung sagen, dafs das Stickoxydul eher ein oxydirendes Agens, das Stickoxyd dagegen eine höchst oxydirbare Substanz ist. Vom letzteren ist wohl bekannt, dafs es bei niedriger wie bei höherer Temperatur augenblicklich freien Sauerstoff aufnimmt, sich in NO_2 verwandelnd; weshalb man das Stickoxyd vielleicht als die leicht oxydirbarste aller bekannten Materien ansehen darf. Schon die grofse Begierde des fraglichen Oxyds mit Sauerstoff sich zu vereinigen, deutet darauf hin, dafs der in Folge dieser Verwandtschaft von Stickoxyd aufgenommene Sauerstoff in der Untersalpetersäure ziemlich stark gebunden sey. In einer grofsen Anzahl von Fällen verhält sich diese Säure wirklich auch als eine innige Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff. Dieselbe vermag die Rothgluth auszuhalten, ohne eine Zersetzung zu erleiden; man kann die Untersalpetersäure im wasserfreien Zustand mit vielen einfachen und leicht oxydirbaren Körpern zusammenbringen, ohne dafs sie (bei gewöhnlicher Temperatur) merklich oxydirend auf dieselben einwirkte.

Es scheint, als ob bei gewöhnlicher Temperatur die Untersalpetersäure nur unter ganz eigenthümlichen Verhältnissen einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben und als Oxydationsmittel zu wirken vermag. In dieser Beziehung verdient vor allem das Verhalten des Wassers zur fraglichen Säure unsere Aufmerksamkeit. Bekanntlich können beide Körper nicht zusammen bestehen, und wird letztere bei einer gewissen Vermischungsweise beinahe gänzlich in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt. Diejenigen, welche die Untersalpetersäure als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs betrachten, nehmen an: durch die praedisponirende Verwandtschaft des Wassers zur Salpetersäure werden zwei Theile der Untersalpetersäure bestimmt, sich auf Kosten eines dritten Theils zu Salpetersäure zu oxydiren unter Ausscheidung von Stickoxydgas. Die Chemiker, welche die Untersalpetersäure für eine Verbindung von Salpetersäure und salpetrichter Säure ansehen, lassen diese letztere durch das Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt werden, und die als fertig angenommene nebst der neugebildeten Säure mit Wasser zu Hydrat sich vereinigen.

Nach meiner Ansicht beruht die Bildung der Salpetersäure, welche unter den erwähnten Umständen stattfindet, nicht auf der Oxydation eines Theils der Untersalpetersäure, sondern auf einer Oxydation des Wassers. Drei Aequivalente Untersalpetersäure und zwei Aeq. Wassers setzen sich in zwei Aeq. Salpetersäure und ein Aeq. Stickoxyds dadurch um, daß zwei Aeq. Wassers zwei Aeq. Sauerstoffs aus einem Aeq. Untersalpetersäure aufnehmend, in zwei Aeq. Wasserstoffsuperoxyds übergeführt werden, welche dann, mit zwei Aeq. Untersalpetersäure sich verbindend, zwei Aeq. sogenannten Salpetersäurehydrats bilden, wobei natürlich ein Aeq. Stickoxyds ausgeschieden werden muß. $3\text{NO}_3 + 2\text{HO} = (2\text{NO}_3 + 2\text{HO}_2) + \text{NO}_2$. Dieser Betrachtungsweise zufolge ist es also die praedisponirende Verwandtschaft der Untersalpetersäure zum Wasserstoffsuperoxyd, welche die zwischen ihr und dem Wasser statt-

findende Reaction veranlaßt, und die Bildung von untersalpetersaurem Wasserstoffsperoxyd (Salpetersäurehydrat) und die Desoxydation eines Theils der Untersalpetersäure, d. h. Ausscheidung von Stickoxydgas, verursacht.

Man hat früher geglaubt, daß beim Zusammenbringen vielen Wassers mit verhältnißmäßig wenig Untersalpetersäure letztere gänzlich in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfalle; jetzt nimmt man an, daß in einem solchen Gemisch immer noch eine kleine Menge unzersetzter Untersalpetersäure oder salpetrichen Säure sich befinde, und stützt diese Annahme hauptsächlich auf folgende Thatsachen. Jodkalium wird von einem solchen Gemisch unter Jodausscheidung zerlegt, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe übergeführt und wässriger Schwefelwasserstoff zersetzt, welche Wirkungen bekanntlich weder dem Stickoxyd noch der verdünnten reinen Salpetersäure zukommen. Daß die erwähnten Oxydationseffekte von der Untersalpetersäure oder salpetrichen Säure herrühren, ist bloße Vermuthung, und keineswegs der Ausdruck sicher ermittelter Thatsachen, und recht wohl möglich ist es, daß die fraglichen Reactionen eine ganz andere als die vermuthete Ursache haben.

Man begreift in der That nicht, warum ein Theil der Untersalpetersäure oder salpetrichen Säure der zersetzenden Wirkung des Wassers soll entgehen können. Wenn z. B. von hundert Theilen der mit Wasser zusammengebrachten Untersalpetersäure neun und neunzig in Salpetersäure und Stickoxydgas umgesetzt werden, warum soll denn diese Veränderung nicht auch der hundertste Theil erleiden? Ich wüßte auf eine solche Frage keine Antwort zu geben, und deshalb vermute ich auch, daß das Vorhandenseyn der Untersalpetersäure oder salpetrichen Säure in dem vorhin erwähnten Gemisch im höchsten Grade zweifelhaft ist. — Es ist bekannt, daß man Untersalpetersäure und Wasser so vermischen kann, daß hiebei so gut als gar kein Stickoxydgas entwickelt wird. In diesem Falle müssen die Erzeugnisse der zwischen Säure und Wasser stattfindenden Reaction etwas anders seyn, als sie es bei einer Vermischungsweise sind, bei welcher sich viel Stick-

oxydgas entbindet. Leider bietet die heutige Chemie noch keine Mittel, die uns in den Stand setzten, die Bestandtheile dieser unter verschiedenen Umständen gemachten Gemische mit Sicherheit zu erkennen. Möglicherweise können bei der Einwirkung des Wassers auf Untersalpetersäure eine Reihe von Verbindungen entstehen, und selbst solche, von welchen wir bis jetzt noch nicht die geringste Kenntniss haben. Beispielshalber will ich einige Fälle erörtern, die sich auf die Reaction zwischen Wasser und Untersalpetersäure beziehen, und einige Verbindungen bezeichnen, die hiebei möglicherweise sich bilden könnten.

Denken wir uns vier Aeq. Untersalpetersäure mit zwei Aeq. Wassers in der Weise vermischt, dass hiebei keine Entwicklung von Stickoxydgas stattfände, so dürften aus beiden Verbindungen zwei Aeq. untersalpetersauren Wasserstoffsuroxyds (Salpetersäurehydrat) und ein Aeq. untersalpetersauren Stickoxyds (salpetrische Säure) entstehen; denn $4\text{NO}_3 + 2\text{HO} = (2\text{NO}_3 + 2\text{HO}_2) + (\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$. Wenn ich mich nicht täusche, so betrachten in der That auch die Chemiker ein solches Gemisch als aus Salpetersäurehydrat und sogenannter salpetrischer Säure zusammengesetzt. — Was letztere Säure betrifft, so will ich nur im Vorbeigehen bemerken, dass man sie als eine Art von Salpetersäure ansehen kann, in welcher HO_2 durch NO_2 ersetzt ist.

Fügt man unserem Gemisch noch weiteres Wasser zu, und ebenfalls wieder so, dass sich kein Stickoxydgas entwickelt, so ist es möglich, dass sich zwei Aeq. Wassers auf das $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ werfen, in zwei Aeq. HO_2 sich verwandelnd, welche dann mit zwei Aeq. Stickoxyds zu einer eigenthümlichen Verbindung zusammenträten. Es könnte so mit $4\text{NO}_3 + 4\text{HO}$ in $(2\text{NO}_3 + 2\text{HO}_2)$ und in $(2\text{NO}_2 + 2\text{HO}_2)$ sich umsetzen. Die Verbindung von $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ würde nun von einer solchen Art seyn, dass sie sowohl mit Salpetersäurehydrat, als mit jeder Menge von Wasser zusammen bestehen könnte, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Die Fähigkeit eines Gemisches von $\text{NO}_3 + \text{HO}_2$ und $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$, selbst bei Anwesenheit von viel Wasser, das

Jodkalium, Kaliumeisencyanür und den Schwefelwasserstoff zu zersetzen, auch die Metalle und andere Körper leichter zu oxydiren, als dieß die gleich stark verdünnte reine Salpetersäure ($\text{NO}_4 + \text{HO}_2$) thut, diese Fähigkeit dürfte auf der Anwesenheit des Stickwasserstoffsuperoxyds, d. h. von $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ beruhen, und nicht, wie bis jetzt angenommen worden, auf der Gegenwart von salpetricher Säure, die mit freiem Wasser nicht zusammen bestehen kann.

Wird mit der Untersalpetersäure, anstatt des Wassers, eine Salzbasis, z. B. Baryt, zusammengebracht, so finden Vorgänge statt, ähnlich denen, welche durch das Wasser veranlaßt werden; wie also aus vier Aeq. Untersalpetersäure und vier Aeq. Wassers zwei Aeq. untersalpetersauren Wasserstoffsuperoxyds und zwei Aeq. Stickwasserstoffsuperoxyds entstehen, so liefern vier Aeq. Untersalpetersäure und vier Aeq. Baryts zwei Aeq. untersalpetersauren Barymsuperoxyds (Barytnitrat) und zwei Aeq. Stickbarymsuperoxyds, oder dasjenige, was die heutige Chemie salpetrichsauren Baryt nennt.

Gemäß den bisherigen Betrachtungen würde also die leichte Zersetzbarkeit der Untersalpetersäure nicht davon herrühren, daß die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts nur locker an das Stickoxyd gebunden wäre, sondern diese Zersetzbarkeit würde bedingt seyn: 1) durch das Bestreben der Untersalpetersäure, mit einem normalen Superoxyd RO_2 zu sogenanntem Salpetersäurehydrat oder zu einem normalen Nitrat sich zu vereinigen; 2) durch die Fähigkeit des Stickoxyds, ebenfalls mit einem normalen Superoxyd eine chemische Verbindung einzugehen, und dasjenige zu bilden, was man Doppelsuperoxyd heißen könnte, und was man in der heutigen Chemie gewässerte salpetriche Säure und ein salpetrichsaures Salz nennt. Fassen wir nun die im voranstehenden Aufsätze entwickelten Ansichten zusammen, so gäbe es denselben gemäß nur drei primitive oder eigentliche Oxydationsstufen des Stickstoffs, nämlich NO , NO_2 und NO_4 . Das erste Salpetersäurehydrat wäre $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$, die wasserfreie salpetriche Säure $\text{NO}_4 + \text{NO}_2$, die

die normalen Nitrate würden $\text{NO}_3 + \text{RO}_2$ und die normalen Nitrite $\text{NO}_2 + \text{RO}_2$ seyn; auch gäbe es eine Verbindung aus $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ zusammengesetzt, welche neben dem Salpetersäurehydrat bei der Einwirkung des Wassers auf Untersalpetersäure, vielleicht auch bei der Reaction des Stickoxyds auf das Thénard'sche oxydirte Wasser entstände und als höchst kräftiges Oxydationsmittel sich verhielte.

Zum Schluss bemerke ich noch ausdrücklich, dass ich die geäußerten Ansichten dermalen noch für nichts anderes angesehen wissen will, als für das, was sie wirklich sind: für Möglichkeiten und Vermuthungen. Ich habe dieselben in der Absicht mitgetheilt, einmal um zu zeigen, dass eine große Anzahl wohlbekannter und auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs sich beziehender Thatsachen auch noch von einem anderen, als demjenigen Gesichtspunkte sich betrachten lassen, von welchem die heutige Chemie dieselben ansieht, und dann auch noch, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf Erscheinungen wieder hinzulenken, welche nach meiner Ansicht bis jetzt zu wenig beachtet worden sind, und in hohem Grade verdienen Gegenstand weiterer Untersuchungen zu werden. In folgendem Aufsätze: »Ueber die Beziehungen des Ozons zur Untersalpetersäure«, will ich es versuchen einige der voranstehenden Vermuthungen durch Thatsachen zu unterstützen.

Basel, im October 1845.

VII. *Ueber die Beziehung des Ozons zur Untersalpetersäure; von C. F. Schoenbein.*

Die chemischen Wirkungen einer mit etwas Untersalpetersäure versetzten Luft sind denen einer ozonisirten Atmosphäre so sehr ähnlich, dass mehrere Chemiker hieraus den Schluss gezogen haben: Ozon und Untersalpetersäure seyen dieselbe Substanz.

Die beiden erwähnten Atmosphären zersetzen das Jodkalium, d. h. bläuen den Jodkaliumkleister wie auch das Guajakharz, beide führen das gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid über, beide zersetzen den Schwefelwasserstoff, beide zerstören die Pflanzenfarben, beide polarisiren das Platin negativ u. s. w.

Trotz dieser und noch anderer Gleichheiten der Eigenschaften unterscheiden sich Ozon und Untersalpetersäure aber wieder so wesentlich von einander, daß an eine Identität derselben nicht gedacht werden kann, um so weniger, als ersteres unter Umständen auftritt, unter welchen ein Bestandtheil der Untersalpetersäure gänzlich fehlt, nämlich der Stickstoff.

Es liefs mich indessen die schlagende Aehnlichkeit, welche sich zwischen dem chemischen Verhalten des Ozons und der Untersalpetersäure bemerklich macht, schon lange vermuthen, daß beide Substanzen in einer gewissen Beziehung zu einander stehen möchten. Eine Reihe von Versuchen, in der Absicht angestellt diesen vermutheten Zusammenhang zu ermitteln, haben zu Ergebnissen geführt, welche meine früher gehegte Meinung eher bestätigen, als widerlegen. In dem Aufsatz: „Ueber die Oxydationsstufen des Stickstoffs“, habe ich es wahrscheinlich zu machen gesucht, daß bei der Einwirkung des Wassers auf Untersalpetersäure, außer dem sogenannten Salpetersäurehydrat, auch noch eine Verbindung von $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ sich bilde, welche ich Stickwasserstoffsperoxyd genannt habe. Der Anwesenheit dieser Substanz in dem aus Wasser und Untersalpetersäure erhaltenen Gemisch habe ich es auch zugeschrieben, daß letzteres das Jodkalium zersetzt, das Guajakharz bläut, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe umändert, überhaupt ein so bedeutendes Oxydationsvermögen besitzt. Es wird nun wohl nicht in Abrede zu stellen seyn, daß Wasserdampf auf dampfförmige Untersalpetersäure gerade so einwirkt, wie flüssiges Wasser auf flüssige Untersalpetersäure, und bilden die beiden letzteren bei ihrer Reaction Salpetersäurehydrat und Stickwasserstoffsperoxyd, so wer-

den auch dieselben Verbindungen entstehen, wenn dampfförmige Untersalpetersäure mit feuchter Luft zusammentrifft. Ist das Stickwasserstoffsperoxyd eine etwas flüchtige oder leicht verdampfbare Materie, so folgt hieraus, daß z. B. in einer feuchten lufthaltigen Flasche, in die man etwas untersalpetersauren Dampf treten läßt, eine Atmosphäre jenes zusammengesetzten Superoxyds sich bilden wird, welcher Atmosphäre nun eben die oben erwähnten Reactionen zugeschrieben werden müßten. Das Wasserstoffsperoxyd, enthalten in der Verbindung $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$, wäre die oxydirende Substanz, welche das Jodkalium zersetzte, das Guajakharz bläute u. s. w. Aus verschiedenen Gründen bin ich geneigt das Ozon für HO_2 , d. h. für isomer mit dem Thénard'schen oxydirten Wasser zu halten; sollte nun diese Ansicht richtig seyn, und giebt es eine Verbindung von $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$, so würde die feuchte, mit Untersalpetersäure versetzte Luft die erwähnten Reactionen ebenfalls einem Ozongehalt verdanken, und zwischen ihr und einer gewöhnlich ozonisirten Atmosphäre nur der Unterschied bestehen, daß erstere etwas Stickoxyd gebunden enthielt.

Hat man den Luftgehalt einer Flasche mit Hülfe des Phosphors möglichst stark ozonisirt, und hängt man dann in derselben ein Stück kohlensaures Ammoniak so lange auf, bis ein in das Gefäß gehaltener Streifen gerötheten Lackmuspapiers rasch gebläut wird, so besitzt unsere Atmosphäre immer noch die Eigenschaft, einen mit Jodkaliumkleister oder Guajaktinktur getränkten Papierstreifen sofort zu bläuen, Pflanzenfarben zu zerstören, gelbes Blutlaugensalz in rothes umzuwandeln; diese Atmosphäre besitzt mit einem Worte noch alle Eigenschaften, die dem Ozon zukommen. Hieraus folgt, daß letzteres neben den Dämpfen des kohlensauren Ammoniaks unverändert bestehen kann, und ich habe ermittelt, daß dieß auch mit reinem Ammoniakgas möglich ist. Giebt es nun eine Verbindung $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$, so läßt deren Zusammensetzungsweise vermuthen, daß jene ebenfalls mit kohlensaurem Am-

moniak, wenigstens für einige Zeit, zu coexistiren vermag, da NO_2 auf das genannte Salz ohne Wirkung ist. Folgende Thatsache dürfte geeignet seyn die ausgesprochene Vermuthung zu bestätigen. Untersalpetersäure oder tiefrothe rauchende Salpetersäure wurde nach und nach mit so viel Wasser vermenget, bis das Gemisch völlig farblos geworden war. Mit dieser Flüssigkeit wurde der Boden einer geräumigen und lufthaltigen Flasche bedeckt, und hierauf in dieselbe ein ziemlich großes Stück kohlen sauren Ammoniaks aufgehangen. Hatte die Atmosphäre des Gefäßes das Vermögen erhalten, einen in sie gehaltenen Streifen gerötheten Lackmuspapiers sofort zu bläuen, so zeigte sie nichts destoweniger noch folgende Reactionen: Papierstreifen, mit Jodkaliumkleister oder Guajactinktur befeuchtet, wurden sofort blau; Papierstreifen mit Indigolösung oder Lackmустinktur getränkt, wurden nach und nach weiß, und Papierstreifen, mit einer schwachen Lösung des gelben Blutlaugensalzes getränkt, rasch gelb; ein Krystall des gleichen Salzes, in unserer Atmosphäre 24 Stunden lang aufgehangen, war mit einer dünnen Kruste des rothen Kaliumeiseneyanids umgeben. Es wirkte somit die fragliche Atmosphäre gerade so, wie es gewöhnlich ozonisirte Luft gethan hätte. Aus den Umständen aber, unter welchen die erwähnten Reactionen stattfanden, geht auch hervor, daß letztere nicht von freier Untersalpetersäure oder salpetricher Säure herrühren konnten; denn die Dämpfe des kohlen sauren Ammoniaks vermögen neben dampfförmiger Untersalpetersäure nicht zu bestehen. Es mußte also in unserer Atmosphäre ein Princip vorhanden seyn, das nach Art des Ozons wirkte, und welches, der Gegenwart des Ammoniaks ungeachtet, äußerst kräftig oxydirte. Wenn nun aber von freier Untersalpetersäure oder salpetricher Säure nicht die Rede seyn kann, als der Ursache der erwähnten Wirkungen, und wenn letztere auch nicht dem salpetrichtersauren Ammoniak zugeschrieben werden dürfen, welche Substanz ist es denn, von welcher die beschriebenen Reactionen herrühren? Ich weiß auf diese Frage nur mit der Vermuthung

zu antworten, daß Stickwasserstoffsuperoxyd diese oxydierende Materie sey. Da nach einiger Zeit die erwähnten Oxydationswirkungen, selbst bei sorgfältigem Verschluss der Flaschen, schwächer werden oder aufhören, so ist es möglich, daß $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ mit NH_3 entweder in sogenanntes salpetrichsaures Ammoniumoxyd oder in 2N und 4HO sich umsetzt. Ehe ich zur Besprechung einer andern Thatsache übergehe, will ich noch auf einen Umstand aufmerksam machen, der mir in Bezug auf die vorliegende Frage einige Beachtung zu verdienen scheint. Drei oder vier Athemzüge aus einer Flasche gethan, die stark ozonisirte Luft enthält, reichen hin, um ein unangenehm schnürendes und beengendes Gefühl in der Nähe des Kehlkopfs und auf der Brust zu veranlassen. Dieses Gefühl ist außerordentlich ähnlich demjenigen, das man empfindet, wenn wir Luft einathmen, in die einige Untersalpetersäure oder Stickoxydgas getreten. Beifügen will ich noch, daß dieselbe Hemmung im Athmen empfunden wird, wenn man Luft einzieht, welche über dem aus Untersalpetersäure und Wasser erhaltenen Gemisch steht, und dies ist selbst dann der Fall, wenn die fragliche Luft mit den Dämpfen des kohlensauren Ammoniaks beladen seyn sollte. In dieser ammoniakalischen Atmosphäre bemerkt man auch deutlich einen eigenthümlichen Geruch, der demjenigen des gewöhnlichen Scheidewassers gleich ist, und an den Geruch des Chlors erinnert. Vielleicht gehört derselbe dem Dampf des Stickwasserstoffsuperoxyds an, und ist es letzteres, welches, wenn eingeathmet, die vorhin erwähnte physiologische Wirkung verursacht.

Von besonderem Interesse für den in Rede stehenden Gegenstand scheint mir das Verhalten des aus Untersalpetersäure und Wasser erhaltenen Gemisches zur Auflösung des gelben Blutlaugensalzes zu seyn. Wenn es nach meinen Erfahrungen Thatsache ist, daß Ozon das Blutlaugensalz, sey dieses im festen oder gelösten Zustand, in das rothe Cyanid überführt, und wenn wir das eben erwähnte Gemisch als eine Auflösung von untersalpetersaurem Was-

serstoffsuperoxyd (Salpetersäurehydrat) und Stickwasserstoffsuperoxyd betrachten, was müßte geschehen, falls unser Gemisch mit einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes zusammengebracht würde? Nehmen wir an, in dem fraglichen Gemisch wirkten ein Aequivalent Stickwasserstoffsuperoxyds und ein Aeq. Salpetersäure auf zwei Aeq. des gelben Blutlaugensalzes ein, so müßten wir ein Aeq. Kalinitrat, ein Aeq. des rothen Cyanids, ein Aeq. Stickoxyds und zwei Aequivalente Wassers erhalten; denn $(\text{NO}_2 + \text{HO}_2) + (\text{NO}_2 + \text{HO}_2) + 2(2\text{K Cy} + \text{Fe Cy}) = \text{KN} + (3\text{K Cy} + \text{Fe}_2 \text{Cy}_3) + \text{NO}_2 + 2\text{HO}$. Füllt man eine Röhre, die an einem ihrer Enden geschlossen ist, zur Hälfte mit dem sauren Gemisch, zur Hälfte mit einer etwas verdünnten Blutlaugensalzlösung an, so findet bei der Vermischung der Flüssigkeiten eine äußerst lebhaft Gasentwicklung statt, und ist das im oberen Theile der Röhre sich ansammelnde Gas farblos. Läßt man zu demselben Sauerstoff oder atmosphärische Luft treten, so färbt es sich rothbraun; es verhält sich überhaupt das fragliche Gas wie Stickstoffoxyd. Sobald sich unser saures Gemisch mit der fast farblos erscheinenden Lösung des Blutlaugensalzes vermengt, färbt sich letztere tief gelb, und leicht kann man sich davon überzeugen, daß diese gefärbte Flüssigkeit Kalinitrat, rothes Cyanid und keine Spur des gelben Blutlaugensalzes mehr enthält, vorausgesetzt, man habe zu der Lösung dieses Salzes eine hinreichende Menge des sauren Gemisches gefügt. Das unter diesen Umständen entbundene Stickoxydgas, wie auch die Umänderung des gelben Cyanids in das rothe rühren durchaus nicht von der Salpetersäure her, denn diese in reinem und etwas verdünntem Zustande verursacht keine der beschriebenen Erscheinungen. Die Ursache dieser Wirkungen muß also in einer anderen Substanz gesucht werden; und da die Untersalpetersäure oder salpetrichte Säure neben freiem Wasser nicht bestehen kann, so ist es weder die eine noch die andere dieser Verbindungen, welche als die Ursache der besagten Reactionen betrachtet werden darf. Nach meiner Meinung erklären sich letztere einfach dadurch,

dafs wir in unserem Gemische eine Verbindung von NO_2 + HO_2 annehmen.

Meine Versuche haben gezeigt, dafs festes und gelöstes Jodkalium durch Ozon unter Ausscheidung von Jod zerlegt wird. Wird unser saures Gemisch zu einer Auflösung von Jodkalium gefügt, so entbindet sich reichlich Stickoxydgas, es wird Jod pulverförmig gefällt und Kalinitrat gebildet. Reine Salpetersäure, falls sie eben so wasserreich als unser saures Gemisch ist, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine reine Jodkaliumlösung nicht zersetzend ein; es hat somit auch die Salpetersäure des gleichen Gemisches nichts mit der beschriebenen Reaction unmittelbar zu thun. Wie mir scheint erklärt sich letztere ebenfalls am genügendsten durch die Annahme der Existenz eines Stickwasserstoffsuperoxyds, enthalten in dem so oft erwähnten sauren Gemisch. HO_2 oxydirt das Kalium des Halogensalzes, die Salpetersäure vereinigt sich mit dem Oxyd zu Kalinitrat, und NO_2 wird entbunden.

Folgende Thatsachen dürften ebenfalls zu dem in diesem Aufsatze besprochenen Gegenstand in einer nahen Beziehung stehen, und ich erwähne derselben um so eher, als sie meines Wissens noch unbekannt sind. Läßt man in eine Flasche, die destillirtes Wasser enthält, nur sehr wenig untersalpetersauren Dampf treten, so wird die damit geschüttelte Flüssigkeit die Fähigkeit nicht besitzen, den Jodkaliumkleister zu bläuen, oder die Lösungen des Jodkaliums und Kaliumeisencyanürs gelb zu färben. Fügt man aber derselben auch noch so verdünnte reine Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder irgend eine kräftige organische Säure, z. B. Citronen- oder Weinsäure, zu, so wird die besagte Flüssigkeit den Jodkaliumkleister tief bläuen und den genannten Salzlösungen eine deutlich gelbe Färbung geben. Die kleinste Menge von Zinnchlorür einem solchen Wasser zugesetzt, raubt demselben sein Vermögen, unter den erwähnten Umständen die besagten Reactionen zu veranlassen. Wird ozonisirte Luft längere Zeit mit destillirtem Wasser geschüttelt, so verschwindet das

riechende Princip, und erhält man eine Flüssigkeit, welche für sich allein den Jodkaliumkleister nicht bläut, dies aber sofort thut, wenn man derselben auch noch so verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Citronensäure u. s. w. beifügt. Es verhält sich demnach ozonisirtes Wasser gerade so, wie Wasser, dem Spuren von Untersalpetersäure beigemischt werden. Wird stark (z. B. funzigfach) mit Wasser verdünnte chemisch reine Salpetersäure (eine solche also, die den mit chemisch reinem Jodkalium versetzten Stärkekleister nicht bläut) mit einer Reihe von Metallen, z. B. mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber, auch nur eine Minute lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so erlangt diese Säure die Eigenschaft, den Jodkaliumkleister oder die Guajak tinktur augenblicklich blau, oder eine nahezu wasserhelle Lösung des gewöhnlichen Blutlaugensalzes stark gelb zu färben, oder auch den Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Zinn macht eine Ausnahme von der Regel; denn die über diesem Metall kurz oder lang gestandene verdünnte Salpetersäure bläut nicht nur nicht im Mindesten den Jodkaliumkleister oder das Guajakharz, sondern raubt auch derjenigen Säure, die mit Hülfe eines anderen Metalls die Eigenschaft erlangt hat, die besagte Färbung zu veranlassen, dieses Vermögen wieder, falls beide Säuren im geeigneten Verhältniß mit einander vermischt werden. Eben so wird der auf irgend eine Weise gebläute Jodkaliumkleister durch die mit Zinn in Berührung gestandene Säure wieder farblos. Aus diesen Thatsachen scheint zu erhellen, daß bei der Einwirkung der oxydirbaren Metalle auf sehr verdünnte Salpetersäure die gleiche oxydirende Materie entsteht, welche man beim Vermischen der Untersalpetersäure mit Wasser erhält, und daß Zinn mit der gleichen Säure eine desoxydirende Materie erzeugt, welche nichts anderes ist als salpetersaures Zinnoxidul.

Basel, im October 1845.

VIII. *Ueber einige chemische Wirkungen des Platins; von C. F. Schoenbein.*

Vor Kurzem theilte ich in diesen Annalen eine Reihe von Beobachtungen mit, welche ich am Guajakharz machte, und aus denen sich ergab, daß nicht nur Chlor und salpetrichte Säure, sondern auch Brom, Jod, Ozon und eine Anzahl metallischer Superoxyde, z. B. diejenigen des Bleies, Mangans, jene harzige Substanz augenblicklich bläuen.

Freier Sauerstoff, sey er rein, oder, wie in der atmosphärischen Luft, mit Stickstoff gemengt, wirkt in der Dunkelheit so gut als gar nicht auf das Guajakharz ein, und eine verhältnißmäßsig nur schwache Bläuing verursacht der gleiche Sauerstoff, selbst wenn er dem Einfluß des Sonnenlichts ausgesetzt ist.

Aus diesen Thatsachen erhellt, daß der Sauerstoff in einem eigenthümlich chemisch erregten Zustand sich befinden muß, wenn dieses Element fähig seyn soll, die beschriebene Reaction im Guajakharz zu veranlassen.

Die schönen Untersuchungen Davy's, namentlich aber diejenigen Döbereiner's, haben gezeigt, daß das Platin die Oxydation einer Anzahl von Substanzen bewerkstelligt unter Umständen, unter welchen ein solcher chemischer Vorgang ohne die Gegenwart des erwähnten Metalles nicht stattfinden würde.

Da nun die blaue Färbung des Guajakharzes höchst wahrscheinlich auf einer Oxydation desselben beruht, und diese Substanz gegen chemisch erregten Sauerstoff so äußerst empfindlich ist, so läßt sich vermuthen, daß fein zertheiltes Platin, auf eine geeignete Weise mit Guajakharz in Berührung gesetzt, die Oxydation des letzteren gerade so verursachen werde, wie das gleiche Metall den Wasserstoff, Aether und Weingeist zur Sauerstoffaufnahme bestimmt. Folgende Thatsachen werden zeigen, daß eine

solche Vermuthung als vollkommen begründet sich erwiesen hat.

Legt man frisch bereiteten Platinschwamm auf ein Stück Filtrirpapier, das eben mit Guajaktinktur getränkt worden, so werden in kurzer Zeit, da wo Metalltheilchen das besagte Papier berühren, stark blaue Flecken erscheinen. Meine Versuche haben ferner gezeigt, daß diese Bläuung um so rascher erfolgt, je feiner zertheilt das Metall ist. Platinmohr wirkt deshalb kräftiger, als Platinschwamm.

Aus den gemachten Angaben erhellt, daß Platinschwamm oder Platinmohr auf das Guajakharz gerade so einwirkt, wie dieß die sogenannten einfachen Salzbildner, das Ozon, die Hyperoxyde des Bleies, Mangans u. s. w., thun. Auch ergibt sich aus der angeführten Thatsache, daß die erwähnte Bläuung unseres Harzes zu derjenigen Reihe von Erscheinungen gerechnet werden darf, in welche z. B. die durch Platin verursachte Verbrennung des Wasserstoffs und die langsame Oxydation des Aethers und Weingeists gehören.

In der oben angeführten Abhandlung habe ich auf den Umstand aufmerksam gemacht, daß alle diejenigen Substanzen, welche das Guajakharz bläuen, auch die Eigenschaft besitzen, das Jodkalium unter Jodausscheidung zu zerlegen, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe überzuführen, und ich füge hier noch bei, den Schwefel- und Jodwasserstoff zu zersetzen, die schweflichte Säure in Schwefelsäure zu verwandeln und die Pflanzenfarben zu zerstören; wie aus Folgendem sich ergeben wird, besitzt auch das zertheilte Platin die erwähnten Eigenschaften.

Legt man auf Filtrirpapier, das eben mit destillirtem Wasser getränkt worden, einen kleinen Krystall reinen Jodkaliums, und bringt man mit letzterem frisch bereiteten Platinmohr oder auch Platinschwamm in Berührung, so erscheint bald an dieser Stelle ein bräunlichrother Flecken. Diese Färbung des Papiers rührt indessen nicht, wie man vielleicht glauben möchte, von freiem Jod her, sondern hat (höchst wahrscheinlich) ihre Ursache im Kaliumplatinjodid, wie aus folgenden Thatsachen erhellen wird. Bringt man

bei gewöhnlicher Temperatur Platinmohr oder Platinschwamm mit einer Lösung reinen Jodkaliums zusammen, so nimmt dieselbe ziemlich rasch eine lichte amethystrothe Färbung an, welche bei der Erhitzung der Flüssigkeit für die Dauer verschwindet. Vom Kaliumplatinjodid wissen wir, daß es sich in Wasser mit rother Farbe löst, und daß letztere in der Hitze ebenfalls verschwindet. Die eben beschriebene Reaction besteht daher aller Wahrscheinlichkeit nach in Folgendem: Der am Platin haftende chemisch erregte Sauerstoff zersetzt Jodkalium unter Bildung eines Superoxyduls und Ausscheidung von Jod. Letzteres, im Augenblick seiner Abtrennung vom Kalium, vereinigt sich mit Platin zu Platinjodid, welches seinerseits mit Jodkalium zusammentritt, um das mit rother Farbe in Wasser sich lösende Platin Salz zu bilden.

Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, daß Jodkaliumlösung, mit Platinmohr behandelt, die Eigenschaft besitzt, bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Stärkekleister zu bläuen. Diese Reaction ist völlig übereinstimmend mit derjenigen, welche Jodkaliumlösung zeigt, auf die man Ozon oder Bleihyperoxyd hat einwirken lassen, und scheint ihren Grund in einem eigenthümlichen Kaliumhyperoxyd, zum Theil vielleicht auch in jodsaurem Kali zu haben, welche sich bei der Einwirkung des Platinmohrs auf Jodkalium bilden.

Läßt man einige Tropfen einer schwachen, d. h. farblosen Auflösung des gelben Blutlaugensalzes auf Platinmohr oder Platinschwamm fallen, so nimmt dieselbe eine merklich gelbe Färbung an, welche bei der Erwärmung noch etwas schneller einzutreten scheint. Die so behandelte Blutlauge liefert mit oxydfreiem schwefelsauren Eisenoxydul einen schon merklich gebläuten Niederschlag. Aus diesen Thatsachen dürfte wohl der Schluß gezogen werden, daß fein zertheiltes Platin das Vermögen besitzt, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe überzuführen.

Schon vor einigen Jahren habe ich in Erdmann's Journal zu zeigen gesucht, daß das Platin seine Zündkraft in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre deshalb verliert, weil

sich auf demselben Schwefel absetzt, vielleicht auch einige Schwefelsäure sich bildet. Wenn dem so ist, so würde hieraus folgen, daß das Platin den Schwefelwasserstoff zu zersetzen vermag.

Führt man in vollkommen farblose Jodwasserstoffsäure Platinmohr ein, so färbt sich jene sofort gelblich, was auf eine Zerlegung der Säure, d. h. auf Jodausscheidung schließen läßt.

Mehrere Chemiker haben die Beobachtung gemacht, daß schweflichte Säure und (feuchter) Sauerstoff, in Berührung mit zertheiltem Platin gebracht, zu Schwefelsäurehydrat sich vereinigen, und es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, daß Platinmohr, zu wässriger schweflichter Säure gefügt, in letzterer ebenfalls etwas Schwefelsäure bildet.

Wird ein feuchter und mit Indigolösung merklich stark gebläuter Papierstreifen in innige Berührung mit Platinmohr oder mit Platinschwamm gesetzt, so erscheint ein solcher Streifen schon nach 24 bis 36 Stunden völlig weiß an den mit dem Metalle in Berührung gestandenen Stellen. Diese Thatsache beweist, daß zertheiltes Platin organische Farbstoffe zu zerstören vermag und als ein wahres Bleichpulver sich verhält. Ehe ich zu weiteren Betrachtungen fortschreite, muß ich eines Umstandes gedenken, der mir einiger Aufmerksamkeit nicht ganz unwerth zu seyn scheint. Es ist schon zu wiederholtenmalen die Thatsache als merkwürdig hervorgehoben worden, daß in manchen Fällen das Platin eine chemische Wirkung zeigt, ähnlich derjenigen, welche die Elektrizität äußert. So vermögen z. B. beide bei gewöhnlicher Temperatur schon die chemische Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu bewerkstelligen u. s. w. Da nun bekanntermaßen Salpetersäure sich erzeugt, wenn elektrische Funken durch feuchte atmosphärische Luft schlagen, so erschien es mir in dem Bereich der Möglichkeit zu liegen, daß auch zertheiltes Platin in der gleichen Luft Spuren der genannten Säure hervorbringe.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, brachte ich ein Stückchen feuchten blauen Lackmuspapiers in innige

Berührung mit frisch bereitetem Platinschwamm oder Platinmohr. In einigen Fällen erschien besagtes Papier nach 24 Stunden da, wo es mit dem Metalle in Berührung gestanden, entweder ausgebleicht oder schwach röthlich gefärbt; ich muß jedoch beifügen, daß in der Mehrheit von Versuchen ich letztere Reaction, d. h. die Röthung des Lackmuspapiers, nicht bemerken konnte. Worin die Verschiedenheit dieser Resultate ihren Grund hatte, weiß ich nicht anzugeben. Sollte die erwähnte Röthung etwa veranlaßt worden seyn durch Spuren von Salpetersäure, die sich unter dem Einfluß des Platins aus feuchter Luft gebildet hatten? Ich wage nicht, irgend eine Antwort auf diese Frage zu geben; würde sich aber wirklich unter den angegebenen Umständen etwas Salpetersäure erzeugen, so dürfte es so schwierig nicht seyn, eine derartige Thatsache zu begreifen. In welchem Zustand auch der am Platin haftende Sauerstoff sich befinden mag, so viel steht jedenfalls fest, daß derselbe stark chemisch erregt und deshalb befähigt ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe von Stoffen zu oxydiren, mit denen gewöhnlicher Sauerstoff unter den gleichen Umständen ohne die Anwesenheit des genannten Metalls sich nicht vereinigen konnte. Wenn nun der das Platin umgebende Sauerstoff bei Gegenwart von Stickstoff und Wasser Spuren von Salpetersäure bildete, so würde nach meinem Dafürhalten in einer solchen Thatsache nichts Auffallendes liegen, und diese Salpetersäurebildung im Grunde ganz dieselbe Erscheinung seyn, welche wir in der durch Platin bewerkstelligten Oxydation des Wasserstoffs, des Aethers und des Weingeists haben. Der durch das genannte Metall chemisch erregte Sauerstoff wirkt sich in dem einen Falle auf Wasserstoff, während er im anderen Falle den Stickstoff oxydirt, um Wasser oder Salpetersäure zu bilden. Wie dies oben schon angedeutet worden, betrachte ich es nur als eine Möglichkeit, und durchaus noch nicht als eine Thatsache, daß zertheiltes Platin aus feuchter Luft Salpetersäure erzeuge.

Da das Volta'sche Verhalten der Körper in einer so

innigen Beziehung zu ihrer chemischen Beschaffenheit steht, daß von dem Einen auf das Andere geschlossen werden kann, so verdient folgende Thatsache unsere Beachtung.

Chlor, Brom, Jod, Ozon und eine Reihe metallischer Superoxyde besitzen ein bedeutendes elektromotorisches Vermögen, welches von einer solchen Art ist, daß sich diese Substanzen als sogenannte elektro-negative Körper verhalten; woher es eben kommt, daß ein Metallstreifen, mit einer der genannten Materien behaftet, negativ ist gegen einen reinen Streifen des gleichen Metalls. Taucht man z. B. ein Platinstück in eine Chlor- oder Ozonatmosphäre ein, oder behaftet man das Metall mit Bleihyperoxyd und combinirt es Volta'sch mit einem gewöhnlichen Platinstreifen, so erhält man schon beim Eintauchen dieses Elements in reines Wasser einen merklich starken Strom, der vom gewöhnlichen Metalle zu dem mit Chlor, Ozon oder Bleihyperoxyd behafteten Metallstücke geht.

Auf eine ähnliche Weise, wie die Versuche de la Rive's und Anderer gezeigt haben, verhält sich ein mit Platinmohr oder Platinschwamm überzogenes Platinblech gegen einen gewöhnlichen Streifen des gleichen Metalls. Hieraus erhellt, daß das fein zertheilte und einige Zeit in der Luft gelegene Platin nicht nur in chemischer, sondern auch in Volta'scher Hinsicht eine große Uebereinstimmung mit den einfachen Salzbildnern, dem Ozon und einer Anzahl metallischer Hyperoxyde zeigt.

Nach Darlegung dieser Thatsachen wollen wir fragen, in welcher Weise das Platin einen chemisch erregenden Einfluß auf den Sauerstoff ausübe? Diese Frage hat bekanntlich schon längst die Chemiker beschäftigt, und ist in verschiedenem Sinne beantwortet worden. Die Einen schreiben dem Platin das Vermögen zu, den Sauerstoff stark um sich zu verdichten und seiner Gasform zu berauben, und halten dafür, daß eben dieser verdichtete Zustand des Sauerstoffs es sey, welcher die Verbrennung des Wasserstoffs und anderer Oxydationen bedinge (Faraday und Döbereiner). Andere nehmen an, daß der Sauerstoff schon bei

gewöhnlicher Temperatur eine chemische Verbindung mit dem Platin eingehe, und das Oxyd dieses Metalls die in Rede stehenden Oxydationen veranlassen (de la Rive und Gmelin). Berzelius ist der Ansicht, daß die fraglichen Oxydationen katalytische Erscheinungen seyen, d. h. verursacht würden durch eine eigenthümliche, dem Platin innewohnende Thätigkeit, deren Wirkung in einer Steigerung der chemischen Anziehungskräfte des Sauerstoffs bestehe. Es ist meine Absicht nicht, hier in eine umständliche Würdigung besagter Ansichten einzutreten, ich will mir nur einige allgemeine Bemerkungen über diesen so interessanten Gegenstand erlauben.

Da die gewöhnlichen Oxyde des Platins in der Kälte auf den freien Wasserstoff keine Wirkung ausüben, auch die Oberfläche von Platinblech oder Platindraht, die schon bei mäßiger Temperatur die Verbrennung des Wasserstoffs oder Aetherdampfs einleiten, noch vollkommen metallisch glänzt, und die dünnste Hülle eines Oxyds den Glanz des Blechs oder Drahts vermindern oder aufheben würde, das Platin überdies ein schwierig oxydirbarer Körper ist, so halte ich dafür, daß dieses Metall mit freiem Sauerstoff chemisch sich nicht vereinigt, und hat es den Anschein, als ob letzterer, gemäß den Ansichten von Faraday und Döbereiner, nur auf eine mechanische Weise am Metalle haften, und wirklich der verdichtete Zustand dieses Sauerstoffs es sey, der die Verbrennung des Wasserstoffs u. s. w. verursacht.

Wie genügend nun aber auch diese Ansicht erscheinen mag, so könnte möglicherweise die Wirksamkeit des Platins doch noch einen anderen, als den bezeichneten Grund haben.

Vom Phosphor wissen wir jetzt, daß er das Vermögen besitzt, in Berührung mit feuchter atmosphärischer Luft die Bildung einer höchst kräftig oxydirenden Materie zu veranlassen, welche, wie dies anderwärts gezeigt worden, höchst wahrscheinlich eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff ist, und schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur eine große Anzahl von Substanzen oxydirt. Wenn nun aber der Phosphor die Bildung einer solchen Substanz verursachen kann, so dürfte es keine Unmöglichkeit seyn, daß auch noch andere Körper, z. B. also das Platin, eine ähnliche Fähigkeit besitzen. Es erscheint, mit anderen Worten, nicht als unmöglich, daß das genannte Metall im Stande ist, aus Wasser und Sauerstoff eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs hervorzubringen, und daß es dieses Hyperoxyd wäre, welches, an dem Platin haftend, alle die Oxydationswirkungen verursacht, von denen weiter oben die Rede gewesen.

Vergleichen wir die Eigenschaften des zertheilten Platins mit denen des Ozons, so finden wir, daß zwischen denselben eine große Uebereinstimmung sich zeigt, und der Uebersicht halber will ich sie hier noch einmal zusammenstellen:

- 1) Beide Substanzen besitzen ein negatives elektromotorisches Vermögen.
- 2) Beide zerstören die Pflanzenfarben.
- 3) Beide bläuen das Guajakharz.
- 4) Beide zersetzen das Jodkalium.
- 5) Beide wandeln das gelbe Blutlaugensalz in das rothe um.
- 6) Beide führen die schweflichte Säure in Schwefelsäurehydrat über.
- 7) Beide zersetzen die Oxal- und Ameisensäure.
- 8) Beide wirken in ähnlicher Weise auf Weingeist und Aether ein.

Wie groß nun auch die Aehnlichkeit ist, die zwischen den Eigenschaften beider erwähnten Substanzen besteht, so folgt hieraus doch noch nicht, daß das zertheilte Platin sein Oxydationsvermögen einer Ozon-, d. h. Wasserstoff-superoxydhülle verdankt, gebildet in Folge einer vom Metall gegen Sauerstoff und Wasser ausgeübten katalytischen Thätigkeit. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, mittelst Platinmohrs aus feuchtem Sauerstoffgas oder feuchter Luft eine Atmosphäre zu erhalten, die den eigenthümlich elektrischen Geruch, das Bleichvermögen oder die anderen

ren oxydirenden Eigenschaften besäße, welche dem Ozon angehören. Man möchte aber geneigt seyn zu glauben, daß bei der Flüchtigkeit des letztgenannten Körpers derselbe auch in die Umgebung sich verbreiten würde, sobald er um das Platin sich gebildet. Oder sollte etwa das Ozon am Platin zurückgehalten werden, wie man sich den Sauerstoff um dieses Metall verdichtet denkt? Wäre der Sauerstoff eine riechende Gasart, so ist klar, daß das vom Platin verdichtete Gas unseren Geruchssinn nicht mehr erregen könnte, und ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff geruchlos werden müßte, wenn man letztern durch Platinmohr gänzlich verschlucken ließe. Eine weitere Einwendung gegen die Vermuthung: es möchte die chemische Wirksamkeit des zertheilten Platins von einer Wasserstoffs-superoxydhülle herrühren, könnte aus dem bekannten Verhalten dieses Metalls gegen Thénard's oxydirtes Wasser hergenommen werden. Da aber das Ozon aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls eine Verbindung von Wasser und Sauerstoff ist, sich aber doch vom gewöhnlichen Wasserstoffs-superoxyd durch einige wesentliche Eigenschaften unterscheidet, wie z. B. durch seinen eigenthümlichen Geruch, seine Unauflöslichkeit in Wasser, und die Fähigkeit, Silber und dessen basisches Oxyd zu Silberhyperoxyd zu oxydiren, so dürfte es auch nicht unmöglich seyn, daß das Ozon in Berührung mit Platin unzersetzt bliebe.

Mir ist nicht bekannt, daß zertheiltes Platin mit trockenem Sauerstoff in Berührung gesetzt und ermittelt worden wäre, ob letzterer eben so leicht als feuchter Sauerstoff vom Platinmohr verschluckt wird. Auch weiß ich nicht, ob zertheiltes Platin, in trockenem Sauerstoff oder trockner Luft gelegen, ganz so sich verhält wie Platinmohr, der mit den gleichen, aber feuchten Gasen in Berührung gestanden. Würde das Oxydationsvermögen des Platins auf einer Wasserstoffs-superoxydhülle beruhen, so folgte hieraus, daß der wasserfreie Platinmohr in absolut trockenem Sauerstoff oder trockner Luft keine oxydirenden Eigenschaften erlangen könnte.

Gesetzt aber auch, Platinmohr, mit sogenanntem trockenem Sauerstoff in Berührung gebracht, besäße dennoch ein Oxydationsvermögen, so wäre es doch noch gedenkbar, daß letzteres von Wasserstoffsuperoxyd herrührte. Da nach den Erfahrungen de la Rive's und Marignac's Sauerstoff, aus geschmolzenem chlorsaurem Kali erhalten, mit Hülfe elektrischer Funken immer noch deutliche Spuren von Ozon liefert, letzteres aber höchst wahrscheinlich eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs ist, so scheint aus der angeführten Thatsache zu erhellen, daß besagter Sauerstoff immer noch Spuren von Wasserdampf enthalte, und es höchst schwierig sey, ein völlig trocknes Gas zu erhalten. Die Wasserhaltigkeit des für trocken gehaltenen Sauerstoffs vorausgesetzt, liefs es sich leicht begreifen, wie Platinmohr oder Platinschwamm, in trockenes Knallgas gebracht, dieses immer noch zu entzünden vermöchte. Die kleinsten Spuren des eigenthümlichen Wasserstoffsuperoxyds, am Platin haftend, und durch dieses Metall aus Wasserdampf und Sauerstoff gebildet, wären hinreichend, etwas freien Wasserstoff zu oxydiren; in Folge dieses chemischen Vorgangs entbände sich so viel Wärme, daß durch dieselbe ein benachbartes Wasserstofftheilchen zur Verbrennung bestimmt würde; die hiedurch entbundene Wärme verursachte die Oxydation eines weiteren Antheils von Wasserstoff, und so ginge diefs fort, bis alles Knallgas verbrannt wäre. Es würde somit die kleine, am Platin haftende Menge Wasserstoffsuperoxyds gerade so wirken, wie ein elektrisches oder gewöhnliches Feuerfünkchen, die bekanntlich auch im Stande sind, die größten Volumina Knallgases zur Verbrennung anzufachen.

Da die Elektrizität hinsichtlich des letztgenannten Gasgemenges eben so wirkt wie Platin; da erfahrungsgemäß Ozon zum Vorschein kommt, wenn elektrische Funken durch feuchten Sauerstoff schlagen, und da aus den oben erwähnten Thatsachen erhellt, daß die chemischen Wirkungen des zertheilten Platins denen des Ozons höchst ähnlich oder eigentlich gleich sind, so wäre es möglich, daß in dem an-

geführten Falle (beim Verbrennen des Knallgases) Elektrizität und Platin deshalb ähnlich wirkten, weil beide das Vermögen besäßen, unter gegebenen Umständen die so kräftig und schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirende Substanz, das Ozon, zu erzeugen. Würde die Sache sich so verhalten, so dürfte man nicht annehmen, daß die Elektrizität auf eine unmittelbare Weise aus Knallgas Wasser bildete; die Oxydation des Wasserstoffs würde bewerkstelligt werden durch die Vermittlung des Ozons, welches unter elektrischem Einfluß aus Sauerstoff und Wasser sich bildete, und im Augenblick seiner Entstehung oxydirend auf freien Wasserstoff einwirkte in der gleichen Weise, wie das elektrische Ozon das Kalium des Jodkaliums und des gelben Blutlaugensalzes oxydirt, die Pflanzenfarben zerstört, das Guajakharz bläut u. s. w. Wenn es eine durch die Erfahrung ermittelte Thatsache ist, daß die zuletzt angeführten Oxydationswirkungen, bewerkstelligt durch den elektrischen Büschel, vom Ozon herrühren, und nicht als directe Effecte der Elektrizität angesehen werden dürfen, so muß es eher wahrscheinlich als das Gegentheil erscheinen, daß auch die Oxydation des Wasserstoffs im Knallgase auf eine ähnliche Weise eingeleitet werde.

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, so scheint mir der besprochene Gegenstand interessant genug und auch noch so dunkel zu seyn, daß es die Chemiker ihrer Mühe werth erachten dürften, weitere Versuche in der Absicht anzustellen, Licht auf die immer noch so unvollkommen verstandene chemische Wirksamkeit des Platins und der Funkenelektrizität zu werfen. Es verdient der fragliche Gegenstand, nach meinem Dafürhalten, um so eher unsere Aufmerksamkeit, als derselbe in einer so nahen Beziehung zu derjenigen Reihe chemischer Erscheinungen steht, welche man katalytische oder Contactwirkungen genannt hat, und welche zu den räthselhaftesten der ganzen Chemie gehören.

Basel, im November 1845.

IX. *Elektrische Funken allein durch erdmagnetische Inductionsströme hervorgebracht.*

Bisher vermochte Hr. Palmieri nur dann durch erdmagnetische Inductionsströme elektrische Funken zu erzeugen, wenn er sich der Mithülfe von weichem Eisen bediente (Ann. Bd. 59, S. 641). Vor einiger Zeit ist es ihm jedoch gelungen auch dieses Hilfsmittel entbehrlich zu machen, und zwar auf folgende Weise.

Ein mit Seide besponnener Kupferdraht von 1^{mm},5 Dicke macht 200 Windungen um einen Holzrahmen von der Gestalt einer Ellipse, deren Axen 1^m,2 und 0^m,9 betragen. Dieser Rahmen wird so aufgestellt, daß die große Axe, um welche man ihn rotiren läßt, winkelrecht stehe auf dem magnetischen Meridian.

Schon 120 Drahtwindungen reichen hin zum Funken. Ein bedeutend dickerer Draht liefert einen glänzenderen Funken, sobald man ihm zugleich eine größere Länge giebt. Wenn man dünne Drähte anwendet, muß man sie um Röhren von weichem Eisen wickeln; sind aber die Drähte dick, so ist es besser aus ihnen ein Gewinde von großem Durchmesser zu machen, und das Eisen fortzulassen.

Für physikalische Kabinette läßt sich mittelst zwei bis drei eisernen Röhren, um die man einen Kupferdraht von 0,5 bis 0,75 Millimeter Dicke wickelt, ein Apparat verfertigen, der vollkommen hinreicht, die Hauptsächlichungen der erdmagnetischen Induction zu zeigen. (*Archives de l'électr. T. V, p. 190.*)

X. *Ueber die schwefligsauren Salze;*
von Carl Rammelsberg.

Seitdem Fourcroy und Vauquelin ihre Versuche und Beobachtungen über die schwefligsauren Salze bekannt gemacht haben, sind dieselben von den Chemikern wenig studirt worden. In neuester Zeit beschäftigten sich Fordos und Gélis mit der Wirkung, welche die schwellige Säure auf einige Metalle ausübt, und untersuchten hierbei die Salze des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Zinkoxyds und Kadmiumoxyds ¹⁾.

Mit einer Arbeit über diese Klasse von Salzen beschäftigt, die zum Theil als Revision der älteren Versuche dienen sollte, fand ich, dafs dieser Gegenstand von J. S. Muspratt im Laboratorium zu Giefsen gleichzeitig bearbeitet worden ist. Die darüber erschienene Abhandlung ²⁾ enthält mehrere neue Thatsachen, ist aber nicht geeignet, eine anderweitige Bearbeitung des Gegenstandes unnütz zu machen, wie sich im Verlauf der nachfolgenden Mittheilungen ergeben wird.

Schwefligsaures Kali.

Das *neutrale* Salz habe ich nicht näher untersucht, da es wegen grofser Löslichkeit nur schwierig krystallisirt. Eine gesättigte heifse Auflösung setzt beim Erkalten nichts ab, im Gegentheil trüben sich kalte Auflösungen beim Erhitzen, und lassen einen Theil des Salzes fallen, der beim Abkühlen wieder verschwindet. Muspratt erhielt es in Krystallen mit 2 At. Wasser verbunden. Seine Reaction und sein Verhalten in der Hitze sind hinlänglich bekannt.

1) *Ann. chim. phys.*, III, Sér. VIII, p. 349; auch Erdmann's und Marchand's Journal für pract. Chemie, Bd. 31, S. 402.

2) Liebig's und Wöhler's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. I, S. 259.

Saures schwefligsaures Kali erhält man jedesmal, wenn man in eine warme Auflösung von kohlensaurem Kali so lange schweflige Säure leitet, bis die Flüssigkeit einen Ueberschufs davon enthält. Beim Erkalten oder auf Zusatz von Alkohol schlägt es sich in krystallinischer Form nieder.

Dieses Salz verliert beständig einen Theil seiner Säure, und verwandelt sich an der Luft nach längerer Zeit in neutrales schwefelsaures Kali. Beim Abdampfen seiner Auflösung erhält man, indem gleichfalls ein Theil der Säure fortgeht, ein Gemenge von saurem und neutralem Salz, und nach länger fortgesetztem Kochen bleibt nur das letztere zurück.

Bei der Analyse wurde das Kali durch Abdampfen mit Schwefelsäure, und die schweflige Säure durch Schmelzen des Salzes mit Salpeter und kohlensaurem Natron bestimmt. So fanden sich:

			Rechnung.
Kali	39,24	1 At.	39,20
Schweflige Säure	52,60	2 -	53,32
Wasser		1 -	7,48
			<hr/> 100.

Es ist also $\text{K}\ddot{\text{S}}^2 + \text{H}$, wie auch Muspratt gefunden hat.

Schwefligsaures Natron.

Neutrales schwefligsaures Natron erhält man leicht, wenn man zu einer warmen, mit schwefliger Säure gesättigten Natronauflösung noch eben so viel kohlensaures Natron setzt, als man angewendet hatte. Beim Erkalten krystallisirt es sehr gut; allein die Form der Krystalle ist durch Messung nicht gut zu bestimmen, weil sie an der Luft durch Oxydation und Wasserverlust trübe und matt werden. Wahrscheinlich gehören sie zum 2- und 1gliedrigen System. In Wasser sind sie leicht auflöslich, und die Auflösung, welche alkalisch reagirt, zeigt beim Erhitzen dieselbe Erscheinung, wie das Kalisalz, d. h. es scheidet sich bei hinreichender Concentration Salz (wahrscheinlich wasserfreies) ab, welches beim Erkalten wiederum verschwindet. In wäfsri-

gem Alkohol lösen sie sich nur unbedeutend auf. Beim Erhitzen bis 150° verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt, indem sie weiß und undurchsichtig werden, aber nicht schmelzen. In höherer Temperatur schmilzt das Salz, ohne dafs etwas fortgeht, zu einer gelbrothen Masse, aus welcher Alkohol Schwefelnatrium auszieht, während schwefelsaures Natron zurückbleibt. Ein analytischer Versuch dieser Art zeigte, dafs der Rückstand 1 At. Schwefelnatrium gegen 3 At. schwefelsaures Natron enthielt.

Die Analyse No. 1 wurde von mir mit einer durch Pressen zwischen Papier getrockneten Portion zerriebener Krystalle angestellt. Analyse No. 2 führte Hr. Schlieper in meinem Laboratorio mit einem Salze aus, welches zu einer anderen Zeit dargestellt war.

	1.	2.		Rechnung.
Natron	24,67	23,50	1 At.	24,75
Schweflige Säure	26,20	27,40	1 -	25,40
Wasser			7 -	49,85
				<hr/> 100.

Es ist also $\text{NaS} + 7\text{H}$.

Muspratt erhielt es mit 10 At. Wasser, welche 58,69 Proc. ausmachen. Dieses Hydrat schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser.

Saures schwefligsaures Natron, auf die oben angegebene Art gebildet, krystallisirt aus der warmen, freie Säure enthaltenden Auflösung in kleinen glänzenden Prismen. Gleich dem Kalisalz riecht es immer nach schwefliger Säure, und seine Auflösung reagirt sauer. An der Luft verwittern die Krystalle sehr bald, indem sie sich in schwefelsaures Natron verwandeln.

1,976 Grm., mit Schwefelsäure abgedampft und mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, gaben 1,435 neutrales schwefelsaures Natron = 0,6288 Natron.

3,63 Grm., mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben durch Fällung mit Chlorbaryum 8,345 schwefelsauren Baryt, entsprechend 2,29603 schwefliger Säure.

In 100 Theilen also:

			Rechnung.
Natron	31,82	2 At.	31,29
Schweflige Säure	63,25	4 -	64,21
Wasser		1 -	4,50
			<hr/> 100.

Danach ist dieses Salz $2\text{Na}\ddot{\text{S}}^2 + \text{H}$.

Muspratt erhielt Krystalle mit dem doppelten Wassergehalt (= 8,62 Proc.).

Schwefligsaurer Baryt.

Ich führe hier nur, da das Uebrige hinreichend bekannt ist, sein Verhalten in der Hitze an.

Beim Ausschluss der Luft erhitzt, giebt das Salz nur Spuren von Wasser und Schwefel. Der gelbliche Rückstand enthält, wenn die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert wurde, keine schweflige Säure mehr, sondern besteht aus schwefelsaurem Baryt und Schwefelbaryum, von denen letzteres durch Wasser ausgezogen wird. Wenn Muspratt angiebt, der schwefligsaure Baryt liefere beim Erhitzen schweflige Säure und Schwefel, so ist wahrscheinlich ein Erhitzen bei Luftzutritt gemeint.

Bei einer Analyse erhielt ich 69,37 Proc. Baryt, zum Beweise, dafs das Salz wasserfrei ist.

Schwefligsaurer Strontian.

Der in Chlorstrontiumauflösung durch schwefligsaures Natron entstehende Niederschlag gab nach dem Trocknen im Wasserbade bei der Analyse 60,85 Proc. Strontianerde. Er ist also $\text{Sr}\ddot{\text{S}}$, welche, der Rechnung zufolge, aus 61,74 Strontian und 38,26 schwefliger Säure besteht.

Unter dem Mikroskop erscheint dieß Salz als flache, rechtwinklig vierseitige Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung.

Schwefligsaurer Kalk.

Vertheilt man kohlen sauren Kalk in Wasser und leitet schweflige Säure hindurch, so wird zuletzt die Kohlensäure

vollständig ausgetrieben, und es bleibt ein krystallinisches Pulver von schwefligsaurem Kalk zurück.

6,165 Grm. desselben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gekocht, mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt, gaben 5,354 schwefelsauren Kalk = 2,2085 Kalkerde. Danach besteht die Verbindung aus:

		Berechnet.
Kalkerde	35,82	35,98
Schweflige Säure		41,02
Wasser		23,00
		<hr/> 100

entsprechend der Formel $\text{CaS} + 2\text{H}$.

Beim Ausschluss der Luft zur Entfernung des Wassers zuerst gelinde erhitzt und später schwach geglüht, hinterlässt es, ohne flüchtige Producte zu liefern, ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk.

Bekanntlich löst sich der schwefligsaure Kalk in wässriger schwefliger Säure leicht auf. Aus einer solchen Auflösung wird durch Verdampfen im Wasserbade oder unter der Luftpumpe ein Salz in sehr kleinen Krystallen erhalten, welches viel weniger Wasser erthält als das eben erwähnte.

a) 2,165 Grm., durch Abdampfen im Wasserbade erhalten, gab auf die angeführte Art 2,245 schwefelsauren Kalk = 0,92606 Kalkerde = 42,77 Proc.

b) 1,54 Grm., über Schwefelsäure im Vacuo krystallisiert, verloren beim Glühen in einer kleinen Retorte 0,107 = 7,00 Proc.

Hiernach mufs dieß Salz = $2\text{CaS} + \text{H}$ seyn, da diese Formel verlangt:

Kalkerde	43,48
Schweflige Säure	49,57
Wasser	6,95
	<hr/> 100.

Muspratt bestimmte den Wassergehalt in einem auf gleiche Art dargestellten Salze, und fand 23,09 Proc. Wasser, welche 2 At., d. h. dem vorher erwähnten Salze, entsprechen.

Schwefligsaure Talkerde.

Wenn man kohlensaure Talkerde in Wasser vertheilt und einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet, so erhält man eine farblose Auflösung, aus welcher das Salz, nach dem Abdampfen zur Krystallisation, leicht erhalten wird.

Die Krystalle sind immer nur klein; sie gehören, nach Mitscherlich ¹⁾, zum rhomboëdrischen System, und werden von der regulären sechsseitigen Säule, zwei verschiedenen hemiëdrisch auftretenden Rhomboëdern und der nur auf der Seite des stumpferen liegenden geraden Endfläche gebildet.

Sie sind durchsichtig, glänzend und in etwa 20 Th. kalten Wassers auflöslich. An der Luft gehen sie allmählig in schwefelsaure Talkerde über. Erhält man eine Auflösung des (schwefelsäurefreien) Salzes längere Zeit im Kochen, so trübt sie sich und enthält dann Schwefelsäure, aber hierbei ist ein Entweichen von schwefliger Säure nicht zu bemerken. Der flockige Niederschlag ist schwefligsaure Talkerde, und zwar, wie es scheint, im wasserfreien Zustande; seine Menge ist aber immer nur unbedeutend.

Ueber 100° erhitzt, verlieren die Krystalle der schwefligsauren Talkerde ihr Krystallisationswasser, aber die ganze Quantität desselben geht erst über 200° fort, wobei das Salz sich zersetzt und schweflige Säure entwickelt. In stärkerer Hitze bildet sich (wenn die Operation bei Ausschluss der Luft geschieht) ein Sublimat von Schwefel, das Salz schwillt auf und wird gelb, dann braun, und sintert beim Erkalten zu einem weissen Rückstand zusammen, der aus schwefelsaurer und reiner Talkerde besteht, aber kein Schwefelmagnesium enthält. Beim Glühen im bedeckten Platintiegel wurde in zwei Versuchen 28,95 und 24,20 Proc. Rückstand erhalten, eine Differenz, die natürlich davon herrührt, dass durch die Hitze bald mehr, bald weniger Schwefelsäure ausgetrieben wird.

Die Analyse des Salzes geschah auf die Art, dass das

1) Journal für practische Chemie, Bd. 35, S. 52.

über Schwefelsäure getrocknete Pulver der Krystalle gegläht und der Rückstand mit Schwefelsäure vorsichtig abgedampft wurde, so daß neutrale schwefelsaure Talkerde entstand, welche sich in Wasser vollkommen auflöste.

Fünf Versuche gaben den Talkerdegehalt zu:

1) 19,14 Proc.	4) 19,38 Proc.
2) 18,79 -	5) 19,39 -
3) 19,01 -	

Daraus folgt, daß das Salz 6 At. Wasser enthält, indem es nach der Formel $Mg\ddot{S} + 6H$ enthalten müßte:

Talkerde	19,36
Schweflige Säure	30,06
Wasser	50,58
	<hr/> 100.

Die von Fourcroy und Vauquelin angegebene Zusammensetzung ist augenscheinlich falsch, weil dabei das Verhältniß von Basis und Säure ganz unstatthaft ist.

Muspratt fand in einem Versuche 25,86 Proc. Talkerde, und berechnet daraus die Formel $Mg\ddot{S} + 3H$. Da die Krystalle schiefe rhombische Prismen seyn sollen, so müssen sie einem anderen Hydrat angehören, welches sich bei meinen Versuchen niemals erzeugt hat.

Doppelsalze von schwefligsaurer Talkerde. Ich habe versucht die schwefligsaure Talkerde mit den schwefligsauren Alkalien zu verbinden.

Eine Auflösung von zweifach schwefligsaurem Kali wurde mit kohlen-saurer Talkerde gesättigt und in gelinder Wärme abgedampft. Die erhaltenen Krystalle waren sichtlich ein Gemenge von schwefligsaurer Talkerde mit einem anderen Salze, wahrscheinlich dem gesuchten Doppelsalze, von dem sie sich nicht so vollständig trennen ließen, daß eine Analyse des letzteren ein einfaches Resultat gegeben hätte. Ich führe daher die erlangten Zahlen gar nicht an.

Schwefligsaures Natron und schwefligsaure Talkerde, zu gleichen Atomgewichten zusammen aufgelöst, lieferte immer nur Krystalle, die durch das Ansehen und durch eine besondere Analyse sich als das reine Talkerdesalz auswiesen.

Eine Auflösung von Talkerde in schwefliger Säure wurde mit Ammoniak in geringem Ueberschuß vermischt, und der dadurch erzeugte Niederschlag durch schweflige Säure aufgelöst. Die erste Portion des, nach gelindem Abdampfen krystallisirenden Salzes bestand wiederum nur in schweflig-saurer Talkerde, später aber wurden kleine, ihrer Form nach unbestimmbare, in Wasser viel leichter lösliche Krystalle eines Doppelsalzes erhalten, das bei der Analyse folgende Resultate gab:

2,734 Grm. wurden mit Kalilauge anhaltend gekocht, und die Dämpfe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Nach dem Verdampfen derselben im Wasserbade blieben 0,422 Salmiak zurück, die vollkommen flüchtig waren, entsprechend 0,135166 Ammoniak. Die durch das Kali gefällte Talkerde wog nach dem Glühen 0,473, so daß 100 Th. des Salzes enthalten:

Ammoniak	4,95
Talkerde	17,30.

Nun erfordern 4,95 Ammoniak 9,26 schweflige Säure, und 17,3 Talkerde entsprechen 26,87 derselben, so daß die berechnete Gesamtmenge der Säure = 36,13 und das Fehlende = 41,62 Wasser seyn würde.

Diesen Zahlen kommt der Ausdruck:

$\text{NH}^3\text{S} + 3\text{MgS} + 16\text{H}$ oder $\text{NH}^4\text{S} + 3(\text{MgS} + 5\text{H})$
am nächsten, welcher verlangt:

Ammoniak	4,88
Talkerde	17,64
Schweflige Säure	36,52
Wasser	40,96
	<hr/> 100.

Schwefligsaures Zinkoxyd.

Vertheilt man Zinkoxyd in Wasser und leitet schweflige Säure hindurch, so löst sich entweder alles auf, oder es schlägt sich, wenn man nicht hinreichend Wasser genommen hat, ein Theil des Salzes in Form eines krystallinischen Pulvers nieder.

Das schweflige saure Zinkoxyd bildet sehr kleine Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind und sich an der Luft in schwefelsaures Salz verwandeln. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße geben sie Wasser und schweflige Säure, aber keinen Schwefel, und hinterlassen einen gelblichweißen Rückstand, der in verdünnten Säuren sich unter schwacher Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflöst, und eine beträchtliche Menge Schwefelsäure enthält.

1) 1,929 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet worden, wurden mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und mit Wasser ausgezogen. Die Flüssigkeit gab, nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum, 2,33 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,64107 schwefliger Säure. Das Zinkoxyd betrug 0,82.

2) 1,038 Grm., mit Schwefelsäure vorsichtig abgedampft, gaben 0,857 schwefelsaures Zinkoxyd = 0,42935 Zinkoxyd.

3) 1,624 Grm., in Chlorwasserstoffsäure in der Hitze aufgelöst, lieferten mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag, der beim Glühen 0,691 Zinkoxyd hinterließ.

4) 1,892 Grm. des Salzes, zu einer anderen Zeit dargestellt, gab auf dieselbe Art 0,808 Zinkoxyd.

5) 2,325 Grm., wie in 1. untersucht, gaben 1,007 Zinkoxyd und 2,902 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,7984 schwefliger Säure.

Danach enthält das Salz:

	1.	2.	3.	4.	5.
Zinkoxyd	42,51	41,36	42,55	42,71	43,31
Schweflige Säure	33,23				34,34.

Hieraus würde die Formel $\text{Zn S} + 2\frac{1}{2}\text{H}$ oder $2\text{Zn S} + 5\text{H}$ folgen, welche bei der Berechnung giebt:

Zinkoxyd	42,61 1)
Schweflige Säure	33,74
Wasser	23,65
	<hr/> 100.

1) Atomgewicht des Zinks = 406,59 nach Erdmann. S. Berzelius, Jahresbericht No. 24, S. 131.

Nach Fordos und Gélis enthält das Salz nur 2 At. Wasser. Aber sie bestimmten das Zinkoxyd durch Glühen, und erhielten so 44,55 Proc. Diefs kann aber nicht genau seyn, weil der Glührückstand immer etwas schwefelsaures Zinkoxyd und Schwefelzink enthält. Ich selbst bekam auf solche Art in einem Versuche 43,5 Proc. Rückstand, in einem anderen 44,34 Proc.

Auch Muspratt schließt aus seinen Versuchen, daß das schwefligsaure Zinkoxyd 2 At. Wasser enthalte, denn er erhielt durch Fällung mit kohlensaurem Alkali 45,61 Proc. Zinkoxyd, über 1 Proc. mehr, als die Rechnung voraussetzt (44,56 Proc.). Da ich fünf Versuche mit nahe übereinstimmendem Resultat angestellt habe, so weifs ich den Grund der Differenz nicht anzugeben.

Schwefligsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Diese Verbindung, welche bisher unbekannt war, erhält man, wenn schwefligsaures Zinkoxyd in der Wärme in flüssigem Ammoniak aufgelöst und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme etwas eingedampft wird. Beim Erkalten setzt sie sich in krystallinischen Rinden ab.

Sie riecht beim Aufbewahren nach Ammoniak. Vom Wasser wird sie zersetzt, indem zinkfreies schwefligsaures Ammoniak sich auflöst. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt sie Wasser, Ammoniak, und giebt ein Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak.

2,838 Grm. wurden mit Wasser und Kalialösung haltend gekocht, und die Dämpfe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Durch vorsichtiges Verdampfen im Wasserbade erhielt man 0,915 Salmiak, der sich vollständig verflüchtigte, entsprechend 0,29307 Ammoniak. Die alkalische Flüssigkeit wurde sammt dem Ungelösten mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit kohlensaurem Natron siedend gefällt. Der Niederschlag hinterliefs beim Glühen 1,439 Zinkoxyd.

Die Verbindung besteht folglich aus:

			Berechnet.
Ammoniak	10,33	1 Aeq.	10,57
Zinkoxyd	50,70	2 At.	49,91
Schweflige Säure		2 -	39,52
			<hr/> 100.

Sie ist $= 2\text{ZnS} + \text{NH}_3$.

Schwefligsaures Kadmiumoxyd.

Vertheilt man kohlen-saures Kadmiumoxyd in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure hindurch, so erhält man eine vollständige Auflösung, aus welcher das Salz nach dem Abdampfen in undeutlich krystallinischer Form sich absetzt.

Es scheint sich sehr langsam zu oxydiren, denn selbst nach mehreren Monaten war es in einem mit einem Kork verschlossenen Glase noch schwefelsäurefrei. In Wasser löst es sich schwer, leicht in verdünnten Säuren. — Beim Erhitzen entwickelt es schweflige Säure, und hinterläßt einen gelblichen Rückstand, der Kadmiumoxyd, Schwefelkadmium und schwefelsaures Kadmiumoxyd enthält.

1,087 Grm. wurden mit Schwefelsäure übergossen, das Ganze in einem tarirten Platintiegel abgedampft und die freie Säure alsdann bei gelinder Hitze entfernt. Es blieben 1,173 schwefelsaures Kadmiumoxyd zurück, welche vollkommen neutral waren und sich in Wasser auflösten, entsprechend 0,7201 Kadmiumoxyd.

Hieraus folgt die Zusammensetzung des Salzes in 100 Th.:

			Berechnet.
Kadmiumoxyd	66,25	1 At.	66,51
Schweflige Säure		1 -	33,49
			<hr/> 100.

Es ist wasserfreies CdS .

Fordos und Gélis haben die Bildung dieses Salzes bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf metallisches Kadmium beschrieben, ohne aber, wie es scheint, seine Eigenschaften näher untersucht zu haben ¹⁾.

1) *Compt. rend.*, XVI, p. 1070.

Schwefligsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak.

Diese neue Verbindung entsteht beim Auflösen von schwefligsaurem Kadmiumoxyd in flüssigem Ammoniak in der Wärme, wobei sie nach dem Erkalten in Form eines krystallinischen Pulvers oder sehr kleiner glänzender Prismen erhalten wird.

Ihr Verhalten zu Wasser und in der Hitze ist ganz analog dem des entsprechenden Zinksalzes.

1,941 Grm. der Substanz lieferten, auf die beim Zinksalze beschriebene Art zerlegt, 0,483 Salmiak = 0,1547 Ammoniak und 1,189 Kadmiumoxyd, woraus für 100 Th. folgt:

			Berechnet.
Ammoniak	7,97	1 Aeq.	8,21
Kadmiumoxyd	61,26	2 At.	61,05
Schweflige Säure		2 -	30,74
			<hr/> 100.

Die Verbindung ist also $2\text{Cd}\ddot{\text{S}} + \text{NH}^3$, d. h. genau so wie das entsprechende Zinksalz zusammengesetzt.

Schwefligsaures Manganoxydul.

Durch doppelte Zersetzung erhält man es, wenn concentrirte Auflösungen von essigsaurem Manganoxydul und schwefligsaurem Natron vermischt werden, wo es nach einiger Zeit sich abscheidet, oder besser, wenn man kohlen-saures Manganoxydul in Wasser vertheilt, und schweflige Säure hindurchleitet, bis Alles aufgelöst ist. Beim Eindampfen setzt sich das Salz allmählig ab.

Das schwefligsaure Manganoxydul ist ein röthlichweisses krystallinisches Pulver, dessen Eigenschaften von John und Muspratt schon beschrieben sind.

Ich habe sein Verhalten in höherer Temperatur beim Ausschluss der Luft näher untersucht. Es giebt, in einer kleinen Retorte erhitzt, Wasser und schweflige Säure ab, färbt sich dabei dunkler, und wenn die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert wird, so bleibt ein grünlichbrauner pulveriger Rückstand (dessen Menge in einem Versuch 47,6 Proc., in einem anderen 50 Proc. des Salzes ausmachte), welcher

aus

aus Schwefelmangan, Manganoxyd und schwefelsaurem Manganoxydul besteht.

Zur Analyse wurden a) 1,915 Grm. des Salzes in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit kohlensaurem Natron in der Wärme gefällt. Der Niederschlag gab beim Glühen 0,8 Manganoxydoxydul, entsprechend 0,74435 Manganoxydul, oder 38,87 Proc. des Salzes. b) 4,443 Grm., zu einer späteren Zeit dargestellt, gaben, nachdem sie geglüht und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden, 1,855 Oxydoxydul = 1,72596 Oxydul = 38,83 Proc. Hieraus scheint zu folgen, daß die Verbindung, gleich dem Zinksalze, auf 2 At. Salz 5 At. Wasser enthält, indem die Formel $2\text{MnS} + 5\text{H}$ erfordert:

Manganoxydul	39,52
Schweflige Säure	35,56
Wasser	24,92
	<hr/> 100.

3 At. Wasser würden nur 37,6 Proc. Basis voraussetzen. Der Versuch kann aber eher weniger als zu viel derselben liefern.

John hat bei einer früheren, aber nur oberflächlichen Analyse 40,2 Proc. Manganoxydul erhalten. Muspratt bestimmte die Menge der schwefligen Säure zu 36,3 — 36,47 Proc., und die des Wassers ¹⁾ zu 21,5 Proc., und berechnet daraus den Wassergehalt zu 2 Atomen, was 41,6 Manganoxydul, 37,42 schweflige Säure und 20,98 Wasser voraussetzt ²⁾.

(Schluß im nächsten Heft.)

1) Auf welche Art, ist nicht angegeben.

2) Vergl. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 280, wo die Zahlen irrtümlich verwechselt sind.

XI. Atomgewicht des Chroms.

Durch Analyse des essigsauren Chromoxyduls und des Chromchlorürs hat Peligot zu finden geglaubt, dafs das bisher angenommene Atomgewicht des Chroms = 351,8 zu hoch sey, und auf 325 bis 335 erniedrigt werden müsse. Diefs ist für Hrn. Berlin in Stockholm Veranlassung gewesen eine neue Bestimmung dieses Atomgewichts vorzunehmen. Es diente dazu chromsaures Silberoxyd; dasselbe wurde in einem tarirten Kolben mit einem Gemeng von Salzsäure und Alkohol reducirt, das entstandene Chlorsilber durch Auswaschen vom Chromchlorid getrennt, darauf ersteres im Kolben getrocknet, mit Königswasser behandelt, bis es schneeweifs geworden, endlich geschmelzt und gewägt. Die Lösung des Chromchlorids wurde, nach Abdestilliren, mit einem Ueberschufs von Ammoniak vermischt, eingetrocknet, mit siedendem Wasser übergossen, dann das gefällte Chromoxydhydrat auf ein Filtrum gebracht, geglüht und gewägt. Fünf Versuche gaben solchergestalt, wenn $\text{Ag} = 1349,66$ und $\text{Cl} = 443,28$ gesetzt wurden:

I. 328,80 ; II. 328,45 ; III. 328,83 ; IV. 327,83 ; V. 328,04. Zu I, II, III diente Salz, welches mit überschüssigem chromsaurem Kali von verschiedenen Krystallisationen bereitet worden, IV war aus salpetersaurem Silberoxyd in Ueberschufs gefällt, zu V diente saures chromsaures Silberoxyd in ziemlich grofsen Krystallnadeln.

Wenn hienach das Atomgewicht des Chroms zu 328,39 angenommen wird, so folgt:

	Chromoxyd.	Chromsäure.
Chrom	68,645	52,259
Sauerstoff	31,355	47,741.

(Oeversigt af Kongl. Vetensk. Acad. Förhandling. 1845, No. 4, p. 90.)

XII. Erläuterungen von H. W. Dove zu Henri- ci's Bemerkungen über einige meteorologische Gegenstände ¹⁾).

Dulcius et ipso fonte bibuntur aquae.

1) Luftströmungen.

(Meteorologische Untersuchungen, 1837, S. 187.)

„Die angeführten Beobachtungen haben gezeigt, daß der SW. und NO. in allen Erscheinungen als Extreme sich geltend machen; daß sie, um uns einer schönen Bezeichnung von Howard zu bedienen, die wahren Moussons unserer Gegenden sind ²⁾. Es wird daher hinlänglich motivirt er-

1) Siehe S. 503 des vorhergehenden Bandes.

2) Aristoteles bemerkt in der Politik, es gebe eigentlich nur zwei Staatsverfassungen, wie von den Winden gesagt werde, daß nur zwei seyen, die nördlichen nämlich und die südlichen, die andern aber nur Abschweifungen derselben. Bei Anführung meteorologischer Notizen aus griechischen und römischen Schriftstellern muß man aber stets beachten, daß ihre Bemerkungen sich auf die Ufer des mittelländischen Meeres beziehen, welches im Sommer in die Verlängerung des Passates aufgenommen, im Winter aus demselben heraustretend die Eigenthümlichkeiten des subtropischen Klimas zeigt, wie sie von Hrn. v. Buch erläutert worden sind. Der nördliche Strom, die *τρησιν βορραι*, die Tramontane, tritt daher vorwaltend im Sommer; der südliche Strom, der morbifer Auster der Alten, der Sirocco der Neuern überwiegend im Winter ein. Statt ununterbrochener Wechsel beider Ströme bei uns, deren jeder durch eine vollständige Drehung des Windes durch die Windrose bezeichnet wird, zeigt daher dort die jährliche Periode das, was bei uns in einer ganzen Drehung des Windes hervortritt. Dem NO.-Punkt unserer Windrose entspricht daher da die regenlose Zeit des Sommers, dem Uebergange des nördlichen Stromes in den südlichen, wenn bei uns die Windfahne von O. durch SO. nach S. geht, die Herbstregen Unteritaliens und Griechenlands. Die Winterregen dort sind unser durchgedrungenener Südstrom. Das Frühlingsmaximum der Regen in Italien entspricht dem Verdrängen des warmen Südstroms durch den kalten nördlichen, wenn bei uns der Wind von SVV. durch VV. nach NVV. mit steigendem Barometer geht. So wie dieser Uebergang bei uns am schnellsten erfolgt, und wegen der raschen Vermischung warmer feuchter und kalter trock-

scheinen, daß wir das Drehungsgesetz selbst aus ihrem gegenseitigen Verdrängen ableiteten. Jetzt, wo es darauf ankommt, die atmosphärischen Erscheinungen zu erörtern, welche dieß Verdrängen begleiten, müssen wir nothwendig ermitteln, in welchen Beziehungen zu einander die einzelnen Eigenschaften dieser Ströme stehen, wir müssen sehen, ob nicht eine Grundeigenschaft derselben die übrigen bedingt. Das Charakteristische dieser Ströme wird sich aber immer auf ihre Temperaturverhältnisse zurückführen lassen, und auf die verschiedene Art, in welcher die Erde bei ihrem Fortschreiten auf sie wirkt ¹⁾.

ner Luft zu den heftigsten Niederschlägen und den Gewittern der Westseite Veranlassung giebt, welche die Luft abkühlen und aufheizen, der eindringende Südstrom hingegen die schweren Gewitter erzeugt, welche die Luft nicht abkühlen, sondern in Landregen übergehen, so leitet sich die Regenzeit Italiens mit Herbstgewittern ein, und schließt nach den Winterregen im Frühling wieder mit neuen Gewittern. Daher sagt Lucrez, VI, p. 356:

*Autumnoque magis stellis fulgentibus alta
Concutitur Coeli domus undique, totaque Tellus;
Et cum tempora se Veris florentia pandunt
Propterea sunt haec bella anni nominanda.*

- 1) Als ich auf die regelmässige Winddrehung aufmerksam geworden war, suchte ich überall nach anderweitigen Beobachtungen der damit zusammenhängenden Erscheinungen. Die dürftigsten Notizen fand ich bei den italienischen und französischen Meteorologen, ja in den meisten Schriften derselben ein so einseitiges Hervorheben der Courant ascendant Erscheinungen und localer Zugwinde, das ich glaubte, diese verdeckten im südlichen Europa vollständig die von mir mit so großer Regelmässigkeit in Königsberg wahrgenommenen Phänomene. Zu meiner Freude fand ich aber nachher in der später erschienenen fleissigen Arbeit von Ideler: *meteorologia veterum Graecorum et Romanorum*, die entschiedensten Belege, daß schon im Alterthum die Grundeigenschaften jener Ströme bestimmt erkannt worden sind. Theophrast sagt schon, *de vent.* §. 7, p. 760: *auster minus habet materiae*, ja die erste Wahrnehmung der regelmässigen Drehung, die ich früher Bacon zuschrieb, gebührt dem Aristoteles, *Meteor. II*, 6. 18. Faßt man diese einzelnen Notizen zusammen, so würde es unbegreiflich erscheinen, wie eine Menge richtig erkannter Thatsachen durch unrichtige spätere Vorstellungen haben verdrängt werden können, wenn nicht eben in den Schriften der Griechen des erwiesenen Falschen besonders in Beziehung auf Theorie so viel

In Beziehung auf den *Druck* wird sogleich klar, daß wegen der größeren specifischen Dichtigkeit der kälteren Luft des nördlichen Stromes das Barometer, wenn er vorwaltet, höher stehen wird, hingegen desto tiefer, je größer die Intensität des südlichen Stromes, d. h. je größer der Breitenunterschied der Orte ist, von welchen die Luft kommt, und zu welchen sie gelangt.

In Beziehung auf die *Richtung* haben wir früher schon nachgewiesen, muß der durchgedrungene nördliche Strom als NO., zuletzt fast als Ost, der durchgedrungene südliche Strom als SW., zuletzt fast als West erscheinen, denn die meisten Winde sind Lügner, sie kommen nicht aus der Gegend, aus welcher sie sagen. Der ONO., der NO. und der NNO. sind weit mehr Nord, als der Nord selbst, ebenso der WSW., der SW. und der SSW. mehr Süd, als der Süd selbst.

In Beziehung auf die *Intensität* sieht man leicht ein, daß die des nördlichen Stromes bei dem Fortschreiten allmählig abnehmen, die des südlichen allmählig zunehmen muß. Wäre die Erde ein gerader Cylinder, der sich um seine Axe drehte, so würde die Rotationsgeschwindigkeit aller Breitenkreise dieselbe seyn, eben so wie der Zwischenraum zwischen zwei Meridianen überall gleich. Es würde dann die Richtung und die Intensität eines nördlichen Stromes sowohl, als die eines südlichen beim Fortschreiten unverändert bleiben. Da aber die Meridiane der kugelförmigen Erde vom Pole nach dem Aequator hin sich allmählig erweitern, so wird das Bette des nördlichen Stromes, je weiter er nach Süden vordringt, immer breiter, das Bette des südlichen hingegen immer schmaler. Mit der Ablenkung des nördli-

wäre, daß die Sonderung äußerst schwer wird, da man in der Regel die Sache selbst finden muß, um erkennen zu können, daß sie das Richtige meinen. Ihre meteorologischen Kenntnisse erscheinen daher in der That größer als sie sind, weil man stets nur das aus ihren Schriften anführt, was spätere Untersuchungen bewährt haben, ihre Irrthümer aber mit Stillschweigen übergeht, während in der neueren Physik es Sitte geworden ist, Jemanden zu citiren, wenn er Unrecht hat, und ihn nicht zu erwähnen, wo er Recht hat.

chen Stromes nach Ost nimmt also auch seine Intensität ab, mit der Ablenkung des südlichen Stromes nach West nimmt seine Intensität zu.

In Beziehung auf die *Feuchtigkeit* beider Ströme sieht man eben so leicht, daß der nördliche der trocknere, der südliche der feuchtere seyn muß, und zwar sowohl relativ als absolut. Denn da beide von ungleich temperirten Orten ausgehen, so wird bei sonst gleichen Bedingungen die absolute Wassermenge des nördlichen Stromes geringer seyn, als die des südlichen. Die rasch dem Pol zuströmende warme Aequatorialluft tritt außerdem in immer höhere Breiten, ihre Dampfcapacität wird daher durch die Wirkung des minder erwärmten Bodens fortwährend vermindert, sie muß daher beim Fortschreiten ihrem Condensationspunkt immer näher treten ¹⁾; die kältere Luft des ruhig fließenden nördlichen Stromes kommt hingegen in immer niedere Breiten, ihre Dampfcapacität wird fortwährend erhöht, sie wird Wasser aufnehmen, statt es fallen zu lassen. Während daher der südliche Strom in immer erneuerten Niederschlägen seinen Wasserdampf verliert, bleibt bei dem nördlichen Strom, wie beim NO.-Passat, der Himmel heiter.

Was die *Veränderungen der Richtung des Stromes* und das *Verhältniß der Anzahl der einzelnen Winde zu einander* betrifft, so ist diese von sehr verschiedenen Ursachen abhängig. Entstände der nördliche Strom während einer Periode seines Vorwaltens, die manchmal Wochen lang dauert, immer gleich weit nördlich vom Beobachtungsorte, und bliebe seine Intensität außerdem dieselbe, so würde die Windfahne unverändert nach derselben Richtung weisen, wenn der Strom nämlich bereits die der Rotationsgeschwindigkeit beider Orte und den hiebei mitwirkenden Elementen entsprechende Ablenkung erfahren hat. Verwandelt sich aber der bereits fast östlich gewordene Strom, am weiteren Vordringen gehindert, irgendwo südlich vom Beobachtungsort in einen wahren Ost, so wird die Luft

1) *quo longius vero procedit Auster, eo magis imbricosus incedit.*
Theophr. l. l.

zunächst dort in relative Ruhe zu der rotirenden Erde treten, dort also Nord werden, und auch am Beobachtungsorte nördlicher. Es wird die Windfahne daher langsam zwischen NNO. und ONO. hin und her schwanken. Da aber zu verschiedenen Zeiten die Entfernung des Anfangspunktes des nördlichen Stromes verschieden seyn wird, da außerdem bei langsamer Strömung durch die länger dauernde Reibung der unteren Schichten an der Oberfläche des Bodens der dazwischen gelegenen Orte die östliche Ablenkung stärker werden wird, als bei rascher Strömung, so wird überhaupt NO. und O. in Beziehung auf die Anzahl sich nicht viel unterscheiden, das Maximum bald auf diesen, bald auf jenen Strich der Windrose fallen. Aus ähnlichen Gründen sieht man leicht, daß der schnell fließende südliche Strom, der in seiner Constanz SW. ist, in der Regel ein Schwanken zwischen SW. und W. zeigen wird, daß also die Anzahl dieser Winde sehr groß seyn wird, und daß zugleich, wenn man alle diese Schwankungen mitzählt, das Uebergewicht der Drehung im regelmäßigen Sinne zwar immer stattfinden muß, aber sehr klein werden kann, und verhältnißmäßig desto kleiner, je kürzer die Zeitabschnitte sind, in welchen die Beobachtungen auf einander folgen. Süd und Nord im Sinne des Drehungsgesetzes vor dem Maximum liegend, werden im Allgemeinen sehr selten vorkommen, wenn nicht locale Ursachen, wie das Verhältniß der Küste zum Meer, oder die Richtung eines Thaies die Ströme an diese Punkte der Windrose fixiren. Nach dieser Betrachtung müßte der Südost und Nordwest ebenfalls selten vorkommen. Diefs ist für den SO. auch wirklich der Fall, keineswegs aber besonders im westlichen Europa für den NW. Die Erklärung seiner Häufigkeit für den Sommer ist durch die Lage des Meeres einfach gegeben. Warum aber auch im Winter der nördliche Strom, überhaupt im Mittel, sehr oft als NW. entsteht, findet seine Erklärung in der Gestalt der Isothermen. Denn die niedrige Temperatur Nordamerika's erzeugt kalte Luftströme in das wärmere Wasserbecken des atlantischen Oceans, die,

mit den als SW. erscheinenden südlichen Strömen zusammentreffend, wenn sie endlich jene verdrängen, in NO. sich verwandeln, wo sie den SW. wahrscheinlich auf ihrer westlichen Seite lassen, der nun, nach dem Pol heraufströmend, an nördlichen Punkten den nördlichen Strom durchbrechen mag, wo beide Ströme dann als Extreme neben einander liegen.

Das *Verdrängen* des nördlichen Stromes durch den südlichen geschieht, nach meinen, mit Howard's übereinstimmenden Beobachtungen, zuerst in den oberen, dann in den unteren, das Verdrängen des südlichen durch den nördlichen zuerst in den unteren, dann in den oberen Schichten der Atmosphäre. Diefs folgt aber auch aus theoretischen Gründen. Da nämlich der nördliche Strom zwischen den sich erweiternden Meridianen fließt, so wird er, je weiter er herkommt, je mehr östlich er also durch die Rotation der Erde abgelenkt ist, desto mehr sich ausbreiten. Das ganze Gewicht einer Luftsäule in ihm wird also vermindert werden. Auf diese Weise erklärt sich zugleich das Factum, daß im Winter, der Zeit, wo alle diese Verhältnisse am reinsten hervortreten, der Kältepol der Windrose viel weiter östlich fällt, als das barometrische Maximum. Denn je weiter nördlich der nördliche Strom herkommt, desto niedriger ist seine Temperatur, desto specifisch schwerer also die Luft, die er enthält, desto größer also sein barometrischer Druck, wenn nicht mit seinem weiteren Herkommen zugleich ein Grund der Verdünnung gegeben ist. Dieser Grund ist nun aber eben durch das Fortschreiten in dem sich erweiternden Bette vorhanden. Da aber sich ausdehnende Luft sich abkühlt, nicht sich erwärmt, so wird während des allmäligen Ausbreitens des Stromes die Temperatur immer noch sinken, während die Verdünnung dem Steigen des Barometers entgegenwirkt, ja zuletzt dieses in Fallen verwandelt, das Maximum des Druckes also früher eintreten, als das Minimum der Wärme. Bei dem südlichen Strome, welcher in immer engeren Schranken sich fortbewegt, wird die untere Luft immer nach Oben drängen, die Abnahme der Dichtigkeit in dem südlichen Strom, so wie

die Abnahme der Temperatur also geringer seyn. Begegnet nun der südliche Strom dem nördlichen, so wird in einer gewissen Entfernung vom Erdboden die Elasticität der Luft des südlichen Stromes größer seyn, als die Elasticität der Luft des nördlichen; es wird also der südliche Strom in den nördlichen eindringen. Aus der eben angestellten Betrachtung folgt aber, daß dies nur dann geschehen kann, wenn der nördliche Strom weit hergekommen ist, also stark östlich abgelenkt ist, oder mit anderen Worten: der südliche Strom wird in den oberen Schichten der Atmosphäre nur dann den nördlichen verdrängen, wenn dieser beinahe Ost geworden. Dies Verdrängen muß also sich darstellen als eine Drehung O., SO., S. etc. Daher geht der Wind in diesem Viertel der Windrose fast nie zurück. Durch Vermischen der warmen, feuchten Luft des südlichen Stromes mit der trocknen kalten des nördlichen, sind Bedingungen des Niederschlags vorhanden, der sich als ein langstreifiger Cirrus darstellen wird. Fallen aus diesem feine Eisnadeln herab, so werden sie im Herabfallen die Geschwindigkeit des südlichen Stromes mitbringen, welche, verglichen mit der geringen Geschwindigkeit des nördlichen unten, sehr bedeutend ist. Mögen sie nun wirklich fest oder flüssig zum Boden gelangen, oder sich wieder auflösen, so werden sie impellirend auf die Luftschichten wirken, durch welche sie fallen; der Wind wird daher zuerst wahrer Ost, dann OSO. werden, und so sich fortdrehen, bis er Süd geworden ist, wo er dann durch die Rotation der Erde rasch SW. wird. Auf diese Weise hätten wir die Phänomene der Ostseite abgeleitet, und uns einfach davon Rechenschaft gegeben, warum bei NO. und O. so wenig Niederschläge vorkommen, warum diese erst südlich von Ost beginnen, warum bei NO. der Strom durch die ganze Atmosphäre hindurchgeht, warum endlich bei O. und SO. die Windesrichtung in den höheren Schichten südlicher ist, als in den unteren. Wir wenden uns nun zur Westseite.

Wirke der nördliche Strom immer erst auf den südli-

chen, wenn dieser West geworden ist, so würden die Phänomene von S. bis W. die charakteristischen Erscheinungen des allein vorwaltenden Südstromes seyn, die von W. bis N. hingegen die Erscheinungen des Verdrängens des südlichen durch den nördlichen. Da aber der nördliche Strom oft auf den südlichen fallen wird, wenn er SSW., SW. und WSW. war, so werden die Erscheinungen zwischen S. und W. beiderlei Art seyn. Warum der kalte, schwere nördliche Strom zuerst unten einfällt ¹⁾, warum aus den Bewegungen der Lufttheilchen des nördlichen Stromes nach Süden und der Bewegung der Lufttheilchen des südlichen nach W. eine mittlere Richtung entsteht, die, je mehr der Nordstrom das Uebergewicht gewinnt, immer mehr von W. durch NW. in Nord übergeht ²⁾, ist unmittelbar einleuchtend. Da die Differenz der Dichtigkeit der Luft beider Ströme in den unteren Schichten bedeutend ist, nach der Höhe zu immer mehr abnimmt, so wird das Verdrängen unten sehr rasch vor sich gehen, und zwar desto schneller, je größer die Temperaturdifferenzen beider Ströme sind. Zu dem barometrischen Druck tragen aber die unteren Luftschichten am meisten bei, und es folgt daher, daß bei barometrischen Veränderungen der steigende Theil einer Welle steiler ist, als der fallende, oder näher, daß der warme leichte Wind durch den kalten schweren auf der Westseite rascher verdrängt wird, als der kalte schwere durch den warmen leichten auf der Ostseite ³⁾.

Wenn die Ströme, statt unter Winkeln zusammenzutreffen und einander zu drehen, einander gerade entgegenwehen, und der Beobachtungsort liegt an der Stelle,

1) Aristoteles, *Problem*, XXXI, 22, p. 942: *b*, *Zephyri in infimis atmosphaerae regionibus spirant.*

2) Aristoteles, II, 6, p. 364: *venti ab occasu spirantes non sine injuria septentrionalibus adnumerantur, cum frigidiores sint.*

3) Uebereinstimmend damit sagt Hippocrates *de morbo sacro* Opp., Sect. 3, p. 91, 40: *Contraria prorsus Aquiloni efficit Auster. Primum non confestim vehemens est, sed primo lenis incedit, cum aerem prius densum et coactum statim superare nequeat, quem tamen temporis quodam spatio praeterlapso dissolvit.*

wo dies geschieht, so entsteht Windstille. Ist die Intensität beider nicht bedeutend, so steigt das Barometer, und es entsteht dann ein dichter Nebel, der oft plötzlich verschwindet, wenn bei dem gegenseitigen Hin- und Herschieben der Ort in den Nordstrom auf einige Zeit kommt, und der wieder erscheint, so wie er an die Gränze tritt. So glaube ich mir wenigstens diese, besonders im Winter und Herbst oft häufig sich wiederholende Erscheinung zu erklären, die in der Regel bei hohem Barometer stattfindet. Ein anderes sehr charakteristisches Phänomen dieses Hemmens ist folgendes. Es hat Kälte geherrscht, sie hat sich aber allmählig gemildert, und es sind nur noch wenige Grade unter Null. Auf einmal läuft das Quecksilber sehr schnell in die Höhe, und steht 4 bis 5 Linien über dem Mittel; gleich nachher tritt Thauwetter ein, und man sagt dann: das Barometer zeigt falsch. Die Erklärung ist einfach: der nördliche Strom gerade zurückgeworfen von dem heftigen südlichen schäumt zurück, und es entsteht daher auf kurze Zeit eine ungewöhnliche Vermehrung des Druckes. Wenn das Barometer so schnell steigt, so geht es eben so schnell wieder herunter.

Die eben mitgetheilte, in das Detail der Erscheinungen näher eingehende Betrachtung dient dem skizzirten Entwurf (über mittlere Luftströme, Poggendorff's Ann., Bd. 13, S. 583) zur Ergänzung.

2) Die südwestliche Windesrichtung der gemäßigten Zone.

(Nordamerika und Europa meteorologisch mit einander verglichen, gelesen in der Berl. Acad., 2. Juli 1840 (Bericht, S. 149), und abgedruckt in Schumacher's Jahrbuch für 1841, S. 300.)

„Wenn an irgend einer Stelle der Erdoberfläche der atmosphärische Druck im Verlaufe des Jahres ununterbrochen zunahme oder abnahme, so würde man daraus folgern können, daß die Masse des Drückenden dort sich vermehre oder vermindere. Keine Beobachtungsreihe führt zu diesem Schlufs. Auch ist der Barometerstand am Meeresspie-

gel zwar nicht überall gleich, der Unterschied aber zwischen dem mittleren Druck der Luft am Meeresspiegel der gemäßigten und der heißen Zone nicht erheblich. Man darf also annehmen, daß so wie zwischen den Wendekreisen die Luftmenge, welche unten nach dem Aequator hinfließt, compensirt wird durch einen entgegengesetzten Strom in der Höhe, so die neben einander fließenden Ströme in der gemäßigten Zone einander das Gleichgewicht halten, und zwar in der Weise, daß, was innerhalb eines Jahres über gewisse Stellen eines Parallels dem Pole zufließt, über andere Stellen desselben Parallels zum Aequator zurückkehrt. Aber die Luft, welche vom Aequator her den Pol überschreitet, kommt bei diesem mit einer hohen Temperatur an, welche sie bei ihrem weiteren Fortschreiten nach dem Pole immer mehr an den Boden, über welchen sie strömt, abgibt, welche sie also bei ihrer Rückkehr zum Parallel nach dem Aequator hin nicht wieder mitbringt. Kältere Luft nimmt einen geringeren Raum ein, als wärmere. Der Luftstrom ist daher, wenn er vom Pole zum Aequator fließt, schmaler, als wenn er den Polen zuströmt. Findet das Hin- und Herströmen in veränderlichen Betten statt, so wird derselbe Beobachtungsort nothwendig öfter in einem Südrome sich befinden, als in einem Nordrome, die Anzahl der südlichen Winde also im ganzen Jahr die der nördlichen übertreffen.

Luft und Wasserdampf sind unelastisch gegen einander, d. h. vernichtet man die Scheidewand zweier Räume, von denen der eine trockne Luft, der andere Wasserdampf enthält, so durchdringen sie einander gegenseitig vollständig, aber es bedarf dazu einer bestimmten Zeit. Für alle *statischen* Erscheinungen der Atmosphäre kann man daher den Druck der trocknen Luft sondern von der Elasticität der ihr beigemengten Wasserdämpfe; man kann die Quecksilbersäule des Barometers getrennt sich vorstellen in zwei Theile, von denen der eine die Luft im Gleichgewicht hält, der andere das Gegengewicht für die Dampfatmosphäre abgibt. Diefs gilt aber nicht für die *dynamischen* Erschei-

nungen der Atmosphäre. Kocht man in einem Glasgefäße Wasser, so wird durch die aufsteigenden Dämpfe endlich alle über dem Wasser stehende Luft fortgestoßen, und man erhält bei dem Zublasen des Glasgefäßes über dem Wasser einen Raum, welcher, wie in unseren Pulshammern, nur Wasserdämpfe enthält. Dämpfe, in Bewegung begriffen, vermögen also Luft gleicher Elasticität aus der Stelle zu drängen. Die Erscheinung wird dieselbe bleiben, wenn wir für die Dämpfe feuchte Luft gleicher Spannkraft substituiren. Solche feuchte Luft führen aber die Winde herbei, welche von den Wendekreisen her dem Pole zuströmen. Schreiten sie weiter fort, so tritt dieser Wasserdampf immer mehr in die Form des tropfbar Flüssigen zurück. Mächtige Regen an der Südwestseite unserer Gebirge sind das Resultat dieses stets sich erneuernden Destillationsprocesses. In dem trocknen nördlichen Winde kehrt daher zwar dieselbe Luftmasse zurück, welche als Südstrom dem Pole zufließt, aber das was als luftförmiger Begleiter auf dem Hinwege mit die Quecksilbersäule hob, fließt theilweise unter dem Gefäße des Barometers als tropfbar Flüssiges zurück, ohne zur Hebung des Quecksilbers mitzuwirken.

Bei Erwägung der eben besprochenen Veränderungen, welche die Luft zwischen Hingang nach den Polen und Rückkehr von ihnen erfährt, sieht man ein, dafs in der ganzen gemäßigten Zone die mittlere Windesrichtung eine äquatoriale seyn kann, welche wegen der Drehung der Erde in der nördlichen Erdhälfte eine südwestliche, in der südlichen eine nordwestliche wird. An welchen Orten mehr Luft dem Aequator, an welchem mehr dem Pole zufließt, wird sich dann erst entscheiden lassen, wenn wir die thermischen und hygrometrischen Werthe der Winde mit derselben Vollständigkeit kennen werden, als ihre relative Anzahl.

Dafs bei der Erklärung dieser Erscheinung nicht allein auf die barometrischen Werthe der Winde Rücksicht genommen werden kann, habe ich bereits im Jahr 1827 (diese Annalen, Bd. 11, S. 582) indirect bewiesen. Bezeichnet näm-

lich $b_1, b_2, b_3, \dots, b_8$ den mittleren Barometerstand respective bei den Winden S., SW., W., SO., und n_1, n_2, \dots, n_8 die Anzahl ihrer beobachteten Richtungen, so wird der mittlere Barometerstand:

$$b = \frac{n_1 b_1 + n_2 b_2 + \dots + n_8 b_8}{n_1 + n_2 + \dots + n_8}.$$

Hätten alle Winde gleich oft geweht, wäre also $n_1 = n_2 = n_3 \dots$, so würde der von dem Einfluß der Windesrichtung befreite Barometerstand:

$$b_0 = \frac{1}{8}(b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_8).$$

Könnte nun jene überwiegende südliche Windesrichtung allein durch den Barometerstand erklärt werden, so müßte $b - b_0$ eine viel bedeutendere Größe seyn, als es die dort mitgetheilten Rechnungen ergeben ¹⁾).

3) Uebergang der physischen Eigenschaften neben einander fließender Ströme in einander.

(Ausführlich untersucht in der Schrift: „Ueber die nicht periodischen Aenderungen der Temperaturvertheilung auf der Oberfläche der Erde. 3 Bände. 4. Berlin 1840, 1841, 1844, bei Reimer. Auszüge im Repertorium und den *Scientific Memoirs*.)

4) Gewitter und Schneefälle bei Nordost.

(Ausführlich erörtert in den Abhandlungen: „Ueber das Gewitter“. *Annal.*, Bd. 13, S. 419; und „Ueber den Zusammenhang der Hydrometeore mit den Veränderungen der Temperatur und des Barometers“. *Ann.*, Bd. 13, S. 305.)

Im 51. Bande dieser Annalen, S. 210, hat Hr. Etatsrath Pfaff bereits gerügt, daß Hr. Henrici seine, Fech-

1) Hiermit hängt eine andere Frage zusammen, welche ich in den *Proceedings connected with the magnetical and meteorological conference, London 1845, p. 67*, angeregt habe. Bis jetzt nämlich nennt man die mittlere Temperatur eines Ortes das arithmetische Mittel einander nahe liegender gleich weit abstehender Beobachtungen innerhalb der zu betrachtenden Periode. Da aber, während der Wind stürmischer weht, mehr Luft über den Beobachtungsort strömt, als bei langsamem Luftstrom, so ist die mittlere Temperatur der über den Beobachtungsort strömenden Luft eine andere, als das, was man als mittlere Temperatur des Zeitraums bisher allein in Betrachtung gezogen hat. Bei den

ner's, ja sogar Volta's Arbeiten ganz ignoriert habe bei galvanischen Untersuchungen, die viel unvollständiger seyen, als die von jenen Gelehrten angestellten. Dasselbe Verfahren befolgt, wie eben gezeigt ist, jetzt Hr. Henrici in der Meteorologie. Er scheint es, nach seinen Aeußerungen (Annal., Bd. 51, S. 447), für ein ihm zukommendes Privilegium zu halten. Wenn man sieht, wie der Verfasser des Kosmos jeden Fortschritt in der von ihm und Hrn. v. Buch begründeten neueren Meteorologie sorgfältig beachtet und erwähnt, selbst wenn diese Fortschritte nur Consequenzen der von ihnen geltend gemachten Ansichten sind, so kann man freilich sehr ruhig darüber seyn, wenn Hr. Henrici vornehm ignoriert, was vor ihm geleistet ist. Aber ich glaube, unsere physikalische Literatur würde von ihrem unnöthigen Umfang verlieren, und weniger durch Prioritätsstreitigkeiten entstellt werden, wenn entschiedene Plagiate, sie mögen nun wissentlich oder unwissentlich geschehen ¹⁾, auch als solche bezeichnet oder ganz zurückgewiesen würden.

XIII. *Anwendung der stroboskopischen Scheibe zur Versinnlichung der Grundgesetze der Wellenlehre;* *von J. Müller, in Freiburg.*

Die Gesetze der Wellenlehre sind für die heutige Physik von hoher Wichtigkeit; es hält aber sehr schwer sie ganz verständlich darzustellen, wenn man nicht Mittel zur Hand hat sie anschaulich zu machen.

Bekanntlich hat Wheatstone schon viele sinnreiche

dynamischen Erscheinungen der Atmosphäre in Beziehung auf die Verbreitung gleichartiger Witterungserscheinungen kommt es aber auf diese Zahl an.

- 1) Zu welcher die „nach Abschluß des Manuscripts“ gehören, wenn sie nicht nachträglich erwähnt werden, muß dem individuellen Urtheil eines Jeden überlassen werden.

Apparate für die Wellenlehre construirt, unter denen sich ganz besonders die Vorrichtungen zur Versinnlichung der fortlaufenden Schallwellen, der stehenden Luftwellen in gedeckten und offenen Pfeifen auszeichnen. Diese Apparate hat Eisenlohr durch eine Vorrichtung vermehrt, welche auf eine eben so überraschend deutliche Weise die Wasserwellen darstellt, wie die Wheatstone'schen Apparate die Schallwellen.

Diese trefflichen Vorrichtungen sind nur etwas zu kostspielig, um diejenige Verbreitung finden zu können, welche die Wichtigkeit des Gegenstandes sowohl, als auch die geniale Idee der genannten Physiker es verdiente. Beim Nachsinnen darüber, ob und wie sich wohl jene Apparate vereinfachen ließen, kam ich auf die Idee, die *stroboskopische Scheibe* zur Nachahmung der Wellenbewegungen zu benutzen, und der Erfolg entsprach meinen Erwartungen vollständig.

Gegen die Wheatstone'schen und Eisenlohr'schen Vorrichtungen hat die stroboskopische Scheibe freilich den entschiedenen Nachtheil, daß man sie nicht gleichzeitig einem ganzen Auditorium zeigen kann.

Durch geeignete Zeichnungen habe ich auf der stroboskopischen Scheibe folgende Arten der Wellenbewegung dargestellt: *Wasserwellen, stehende und fortschreitende Seilwellen, fortschreitende Schallzellen, stehende Luftwellen* in offenen und gedeckten Pfeifen, und zwar für den Grundton sowohl, wie für den nächst höheren.

Für den Unterricht dürfte wohl die stroboskopische Scheibe ein erwünschtes Mittel zur Versinnlichung der Wellenbewegungen seyn. Die Construction der Figuren ergiebt sich zwar einfach aus den Gesetzen der Wellenbewegung, dessen ungeachtet ist sie ziemlich mühsam, und es bedurfte mehrerer Versuche, um die für den Effect zweckmäßigsten Verhältnisse zu finden; soll deshalb die stroboskopische Scheibe eine allgemeinere Anwendung zu dem erwähnten Zwecke finden, so müssen die aufzuschraubenden Figuren vervielfältigt werden.

Hr. J. V. Albert in Frankfurt a. M. hat nun meine, zum Zweck der Nachahmung der Wellenbewegungen auf der stroboskopischen Scheibe construirten Zeichnungen lithographiren lassen, und verkauft die ganze Vorrichtung mit acht verschiedenen Wellenfiguren für 4 Thaler.

XIV. Ueber ein Problem bei linearer Verzweigung elektrischer Ströme.

(Vorgetragen in der physik. Klasse d. Acad. d. 5. Jan. d. J.)

Bis vor Kurzem hat man rücksichtlich der Verzweigung elektrischer Ströme nur solche Fälle in Betracht gezogen, bei denen die Verzweigung von zwei Punkten ausgeht, Fälle, deren allgemeinsten derjenige ist, welchen ich früher behandelt, und zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte inconstanter Ströme angewandt habe ¹⁾. Die dabei benutzte Methode liefs sich ohne Schwierigkeit aus bis dahin bekannten Sätzen herleiten.

Verwickelter ist die Sache, wenn die Verzweigung von mehr als zwei Punkten ausgeht, und es scheint sogar auf den ersten Blick, als wenn zur Lösung einer solchen Aufgabe die bisher bekannten Principien nicht ausreichten. Ein einfacher Fall der Art ergibt sich, wenn man sich einen Strom auf eine gewisse Strecke in zwei Zweige zertheilt, und beide Zweige durch einen Querdraht, wie durch eine Brücke, verbunden denkt. Man hat dann vier Zweigpunkte, und zwischen ihnen sechs Strombahnen, die, wenn die Widerstände in ihnen und die elektromotorische Kraft in der Hauptbahn bekannt sind, unwillkürlich die Frage nach den entsprechenden sechs Stromstärken und dem Gesamtwiderstand des Zweigsystems hervorrufen müssen.

Es sind etwa zwei Jahre, dafs Prof. W. Weber, in Leipzig, mich auf die Complication der Lösung schon dieser Aufgabe aufmerksam machte, und mir zugleich für den eben genannten Gesamtwiderstand den analytischen Ausdruck mittheilte. Der Gegenstand hatte damals nur ein rein theoretisches Interesse. Nicht lange darauf erschien indess die Abhandlung des Hrn. Wheatstone ²⁾, in welcher eine Combination, wie die erwähnte, als Differential-Galvanometer beschrieben und empfohlen wird. Bald hernach hatte

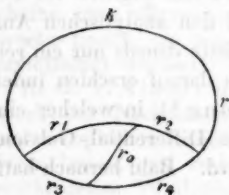
1) Annalen, Bd. 54, S. 160.

2) Ebendasselbst, Bd. 62, S. 535.

Poggendorff's Annal. Bd. LXVII.

ich Gelegenheit diese Vorrichtung zu prüfen, und sie in der That in mancher Beziehung vorzüglicher zu finden, als das Becquerel'sche Galvanometer mit zwei Drähten, dessen ich mich bisher zur Bestimmung des Widerstandes in der Sinusbussole, und der Schrauben und Klemmen des Widerstandsmessers bedient hatte ¹⁾. Der practische Gebrauch, den die genannte Combination hiedurch erhielt, mußte nun auch eine detaillirte Theorie derselben wünschenswerth erscheinen lassen. Ich bat also Prof. Weber, mir die noch fehlenden Ausdrücke, nebst deren Herleitung, mitzutheilen, was dann auch sofort geschah.

Seitdem hat Hr. Kirchhoff, zu Königsberg, am Schlusse seines lesenswerthen Aufsatzes *„über den Durchgang eines elektrischen Stroms durch eine Ebene“*, eine Methode angedeutet, nach welcher die bei linearer Verzweigung elektrischer Ströme vorkommenden Probleme in allgemeiner Weise gelöst werden können ²⁾. Diese aus Ohm's Spannungs-Principien abgeleitete Methode, die als ein reeller Fortschritt der theoretischen Galvanometrie zu betrachten ist, gewährt für den vorliegenden Fall sogar eine kürzere Lösung, als die nur specielle des Prof. Weber, und macht diese also in gewisser Beziehung entbehrlich. Nichts destoweniger scheint mir eine Veröffentlichung derselben auch jetzt nicht ohne Nutzen zu seyn, da sie auf keine anderen Sätze gestützt ist, als die bisher angewandten. Ich werde mir also, mit Bewilligung ihres Urhebers, erlauben, sie hier kurz auseinanderzusetzen, und dann die Lösung nach Kirchhoff's Methode daran reihen.



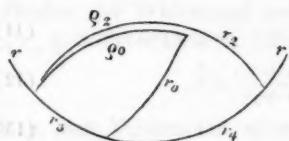
Die Aufgabe ist: In nebenstehender Drahtcombination, welche bei k eine elektromotorische Kraft einschließt, und in welcher die Widerstände zwischen den vier Zweigpunkten respective durch r , r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , r_0 bezeichnet sind, zu be-

1) Monatsberichte der Academie 1844, S. 299.

2) Annalen, Bd. 64, S. 497.

stimmen: die entsprechenden Intensitäten $i, i_1, i_2, i_3, i_4, i_0$, und den aus den Widerständen r_1, r_2, r_3, r_4, r_0 entspringenden Gesamtwiderstand R .

Zu dem Ende denke man sich einen der Seitendrähte des krummlinigen Vierecks, z. B. den vom Widerstand r_1 , gespalten, und den abgespaltenen Theil mit dem Querdraht verknüpft, völlig getrennt von den Seitendrähten. Es kommt dann darauf an, die Spaltung so vorzunehmen, daß sie in dem Widerstande des Systems und den einzelnen Intensitäten keine Aenderung hervorbringt ¹⁾. Diefes geschieht nun,



wenn die Widerstände der beiden Drähte, in welche der Draht vom Widerstand r_1 zerpalten worden ist, mit ϱ_2 und ϱ_0 bezeichnet werden, durch die folgenden acht Bedingungs-

gleichungen, zu deren Verständnifs es keiner Erläuterung bedürfen wird:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_0} \quad (1)$$

$$i_1 = i_2 + i_0 \quad (2)$$

$$i_2 \varrho_2 = i_0 \varrho_0 \quad (3)$$

$$i_1 = i_3 + i_0 \quad (4)$$

$$i_3 r_3 = i_0 (r_0 + \varrho_0) \quad (5)$$

$$i = i_2 + i_4 \quad (6)$$

$$i_2 (r_2 + \varrho_2) = i_4 \left(r_4 + \frac{r_3 (r_0 + \varrho_0)}{r_3 + r_0 + \varrho_0} \right) \quad (7)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_2 + \varrho_2} + \frac{1}{r_4 + \frac{r_3 (r_0 + \varrho_0)}{r_3 + r_0 + \varrho_0}} \quad (8)$$

- 1) Beiläufig stehe hier folgende Bemerkung. Hat man einen Draht vom Widerstand r , der sich in zwei Drähte von den Widerständen r', r'' verzweigt, und es fragt sich, in welche Widerstände ϱ' und ϱ'' man den Draht r zerpalten könne, ohne daß dadurch der gesammte Widerstand des Systems geändert wird, so ergeben die beiden, wie leicht ersichtlich, hier zu erfüllenden Bedingungen:

$$r + \frac{r' r''}{r' + r''} = \frac{(r' + \varrho') (r'' + \varrho'')}{r' + \varrho' + r'' + \varrho''} ; \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{\varrho'} + \frac{1}{\varrho''},$$

daß seyn muß:

$$\varrho' = \frac{r}{r''} \cdot (r' + r'') \text{ und } \varrho'' = \frac{r}{r'} \cdot (r' + r'') \text{ also } \frac{\varrho'}{\varrho''} = \frac{r'}{r''}.$$

Durch Elimination ergeben sich hieraus zunächst für die beiden Hilfsgrößen die Ausdrücke:

$$q_3 = \frac{r_3(r_2 + r_4) + r_0(r_3 + r_4)}{r_4(r_1 + r_3) + r_0(r_3 + r_4)} \cdot r_1$$

$$q_0 = \frac{r_3(r_2 + r_4) + r_0(r_3 + r_4)}{r_3r_2 - r_4r_1} \cdot r_1$$

und dann ferner:

$$R = \frac{r_1r_3(r_2 + r_4) + r_2r_4(r_1 + r_3) + r_0(r_1 + r_3)(r_3 + r_4)}{(r_2 + r_4)(r_1 + r_3) + r_0(r_1 + r_3 + r_3 + r_4)} = \frac{v}{\omega} \quad (9)$$

$$i = \frac{k}{r + R} = \frac{k}{r + \frac{v}{\omega}} = \frac{\omega}{r\omega + v} \cdot k \quad (10)$$

$$i_1 = \frac{r_3(r_2 + r_4) + r_0(r_3 + r_4)}{r\omega + v} \cdot k \quad (11)$$

$$i_2 = \frac{r_4(r_1 + r_3) + r_0(r_3 + r_4)}{r\omega + v} \cdot k \quad (12)$$

$$i_3 = \frac{r_1(r_2 + r_4) + r_0(r_1 + r_3)}{r\omega + v} \cdot k \quad (13)$$

$$i_4 = \frac{r_3(r_1 + r_3) + r_0(r_1 + r_3)}{r\omega + v} \cdot k \quad (14)$$

$$i_0 = \frac{r_3r_2 - r_4r_1}{r\omega + v} \cdot k \quad (15)$$

Nach der Kirchhoff'schen Methode hat man erstlich in den einzelnen Continuis, die in der Combination enthalten sind, herumzugehen, die algebraische Summe der Producte aus den Intensitäten in die Widerstände zu nehmen, und sie entweder gleich der Kraft k oder, falls in einem Continuum keine Kraft vorhanden ist, gleich Null zu setzen; dann zweitens die Intensitäten der Ströme algebraisch zu summiren und gleich Null zu setzen. Die Unsicherheit, in die man dabei rücksichtlich der Zeichengebung gerathen kann, hebt sich, wenn man zuvor eine Stromesrichtung durch das ganze System als positiv annimmt. Für den vorliegenden Fall, wo drei Continua vorhanden sind, entspringen auf diese Weise folgende sechs Gleichungen:

$$i r + i_1 r_1 + i_2 r_2 = k \quad (I)$$

$$i_1 r_1 + i_0 r_0 - i_3 r_3 = 0 \quad (II)$$

$$i_2 r_2 - i_4 r_4 - i_0 r_0 = 0 \quad (III)$$

$$i_0 = i_1 - i_2 \quad (IV)$$

$$i_4 = i_1 - i_2 \quad (V)$$

$$i_3 = i_1 - i_2 \quad (VI)$$

aus welchen, durch Elimination, für die sechs Intensitäten ganz die früheren Werthe hervorgehen, und auch R gefunden wird, indem man für i einen Bruch erhält, dessen Nenner kein anderer als $r+R$ seyn kann.

Die in den Gleichungen (9) bis (15) enthaltenen Ausdrücke geben zu verschiedenen Folgerungen Anlaß.

So zunächst in Bezug auf den Werth von R . Wenn darin $r_0 = 0$ gesetzt wird, reducirt er sich auf:

$$R = \frac{r_1 r_3}{r_1 + r_3} + \frac{r_2 r_4}{r_2 + r_4},$$

offenbar der Widerstand zweier aus den Drähten r_1, r_3 und r_2, r_4 gebildeter Oehsen. Setzt man $r_0 = \infty$, so erhält man:

$$R = \frac{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4},$$

d. h. den Widerstand einer aus den Drähten $(r_1 + r_2)$ und $(r_3 + r_4)$ gebildeten Oehse. Nimmt man überdies an $r_2 = nr_1$ und $r_4 = nr_3$, so reducirt sich der Ausdruck auf:

$$R = \frac{(1+n)r_1 r_3}{r_1 + r_3},$$

auf denselben Werth kommt R zurück, wenn man, ohne $r_0 = \infty$ zu setzen, sogleich annimmt $r_2 = nr_1$ und $r_4 = nr_3$.

Bei dieser Annahme reducirt sich aber i_0 auf Null, so gut wie im Fall $r_0 = \infty$, weil dann $v = \infty$ und $\omega = \infty$. Sobald also die Stromstärke im Querdraht Null wird, gleichviel auf welche Weise, hat dieser auf R keinen Einfluß.

Setzt man Kürze halber die Gleichung (9) unter die Form:

$$R = \frac{a + r_0 b}{d + r_0 c}, \text{ also falls } r_0 = \infty, R = \frac{b}{c}$$

und nennt δ die Differenz:

$$\frac{a + r_0 b}{d + r_0 c} - \frac{b}{c} = \frac{ac - bd}{(d + r_0 c)c},$$

so ergibt sich, daß δ oder $ac - bd$ niemals eine positive GröÙe ist, folglich daß der Werth von R durch Unendlichsetzung von r_0 vergrößert wird, oder daß der Widerstand des Systems mit dem Querdrahte, so lange in diesem Querdraht ein Strom vorhanden, kleiner ist, als ohne denselben. Eben so läßt sich zeigen, daß er durch Annullirung von r_0 verringert wird.

Aus den Stromstärken (10) bis (15) ergeben sich ferner:

$$i_0 = i_1 - i_2 \quad (16)$$

$$i_0 = i_4 - i_3 \quad (17)$$

$$i_0 r_0 = i_2 r_2 - i_1 r_1 \quad (18)$$

$$i_0 r_0 = i_3 r_3 - i_4 r_4 \quad (19)$$

Relationen, die hier als Folgerungen auftreten, während bei der Kirchhoff'schen Methode von ihnen ausgegangen wird.

Endlich hat man auch noch, aufser mehreren ähnlichen Verhältnissen:

$$\frac{i_0}{i} = \frac{r_3 r_2 - r_4 r_1}{\omega} \quad (20)$$

Anlangend i_0 oder die Intensität im Querdraht, welche im Wheatstone'schen Differentialgalvanometer als Anzeigerin der Gleichheit zweier Widerstände benutzt wird, so sieht man aus der Gleichung (15), übereinstimmend mit der Erfahrung, dafs sie Null, positiv oder negativ seyn kann, je nach dem Zeichen der Differenz $r_3 r_2 - r_4 r_1$, und zugleich erhellt, dafs sie in den beiden letzteren Fällen desto gröfser ist, je gröfser k und je kleiner $r\omega + v$. Es läfst sich daraus indefs kein rechter Vergleich dieses Differentialgalvanometers mit dem Becquerel'schen ableiten, da die Empfindlichkeit beider Instrumente nicht von denselben Elementen bedingt wird.

Wiewohl die vorstehenden Herleitungen auf Principien beruhen, deren Richtigkeit keinem Zweifel unterliegen kann, so schien es doch uns beiden, Prof. Weber und mir, interessant, einige Messungen anzustellen, um zu sehen, wie weit die Erfahrung mit der Theorie übereinstimmen würde.

Prof. Weber bediente sich hiezu der magneto-elektrischen Ströme. Er stellte die Messungen an zwei Tagen an, mit einem Bifilarmagnetometer, der eine Schwingungsdauer von 38 Secunden hatte, und mit einem sehr starken Dämpfer versehen war. In der Mitte jeder Schwingung wurde eine Drahtrolle schnell über einen starken Magnetstab weggeschoben, und dadurch ein Strom inducirt, welcher, indem er durch den Multiplicator des Bifilarmagne-

tometers ging, der schwingenden Magnetnadel gleichsam einen Stofs ertheilte, in der Richtung, in welcher dieselbe sich bewegte. Schon nach drei oder vier solcher Stöße erreichte der Schwingungsbogen sein Maximum, indem von nun an jeder Stofs gerade den Verlust an Bewegung ersetzte, welchen die Nadel während der Schwingung durch den Dämpfer erlitt. Dieser Maximum-Werth des Schwingungsbogens kann vortrefflich als Maafs des inducirten Stroms gebraucht werden, weil man denselben sehr genau bestimmen kann, wenn man das Mittel aus mehreren Wiederholungen nimmt.

Nachstehende Tafel giebt die Stromstärken oder Tangenten der immer sehr kleinen Schwingungen, ausgedrückt in Skalentheilen, für den Fall, dafs entweder blofs der mit r bezeichnete, vereinte Widerstand des Inductor- und Multiplicatordrahts, oder noch dazu lange Kupferdrähte, und somit die Widerstände $r+r_1$, $r+r_2$, $r+r_3$, $r+r_4$, $r+r_5$, $r+r_6$ in die Kette eingeschaltet waren. Von den Messungen beim Widerstande r ist die in Spalte I am ersten und die in VII am zweiten Tage gemacht:

No. des Schwingsungs- bogens.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	Intensitäten							
	r	$r+r_1$	$r+r_3$	$r+r_2$	$r+r_4$	$r+r_5$	r	$r+R$
4	553,0	463,0	385,0	418,0	413,25	482,0	555,5	423,8
5	553,5	462,7	385,0	418,0	413,25	482,0	555,5	423,8
6	553,0	462,15	384,5	418,0	413,25	481,75	555,0	423,15
7	552,5	461,85	384,5	418,0	413,5	481,0	555,0	422,75
8	552,5	461,65	384,0	418,0	413,25	480,25	555,5	422,10
9	552,0	462,10	383,5	417,5	412,75	480,0	555,75	422,90
10	551,0		383,5	417,0	412,5	480,5	555,75	423,25
11	550,5		383,0	417,0	412,75	481,5	555,50	423,30
12	551,5		383,5	417,0	412,9	481,25	555,05	423,15
13	552,5			416,5	412,8	480,25	555,10	
Mittel	552,15	462,24	384,06	417,50	413,02	481,05	555,36	423,14

Da bei allen Messungen die elektromotorische Kraft dieselbe blieb, so hat man hienach gemäß dem Ohm'schen Gesetze, wenn man überdieß den Mittelwerth der Spalten I und VII, d. h. 553,75 zum Grunde legt, folgende Ausdrücke:

$$\frac{k}{r} = 553,75$$

$$\frac{k}{r+r_3} = 384,06$$

$$\frac{k}{r+r_1} = 462,24$$

$$\frac{k}{r+r_4} = 413,02$$

$$\frac{k}{r+r_2} = 417,50$$

$$\frac{k}{r+r_0} = 481,05.$$

Hieraus ergeben sich:

$$r_1 = 0,1979 \cdot r$$

$$r_2 = 0,3263 \cdot r$$

$$r_3 = 0,4418 \cdot r$$

$$r_4 = 0,3407 \cdot r$$

$$r_0 = 0,1511 \cdot r.$$

Mittelst dieser Werthe findet man durch Gleichung (9):

$$R = 0,30675 \cdot r.$$

Die Messung gab:

$$\frac{k}{r} = 553,75 \text{ und } \frac{k}{r+R} = 423,14.$$

Darnach ist:

$$R = 0,30867 \cdot r,$$

was zur Genüge mit der Theorie übereinstimmt.

Die von mir selbst angestellten Messungen wurden mit Hülfe des Stroms einer kleinen Grove'schen Batterie von drei Elementen ausgeführt, und da der Widerstand R bereits hinlänglich von Prof. Weber geprüft worden war, so richtete ich mein Augenmerk hauptsächlich auf die Intensitäten in den verschiedenen Zweigen der Combination. Ich bestimmte daher nicht den wesentlichen Widerstand der Batterie, und was sich also als r in der folgenden Tafel aufgeführt findet, ist blofs eine zusätzliche Drahtlänge, und nicht der volle Widerstand des ungetheilten Stroms. Als Drähte der Combination dienten sämmtlich die meines Widerstandsmessers, dem ich schon seit längerer Zeit die Einrichtung gegeben habe, dafs man daran über acht Drähte, jeden von 100 Par. Zoll Länge, verfügen und sie mit Leichtigkeit nach Belieben combiniren kann. Nachdem sechs dieser Drähte auf die für das vorliegende Problem geeignete Weise mit einander combinirt und mit der Batterie verknüpft worden, wurden der Reihe nach in jeden derselben die Sinusbussole eingeschaltet, und dabei jedesmal die Drahtlänge um so viel verkürzt, als der zuvor ausgemittelte Widerstand dieses Instruments betrug.

Nachstehende Tafel giebt die Widerstände dieser Drähte, und darunter die in denselben gemessenen Stromstärken.

Intensitäten in:

Zeit.	$r=50,2$	$r_2=16,4$	$r_1=8,2$	$r_3=60,2$	$r_2=40,2$	$r_4=10,2$
10 ^h 53'	49° 6'					
11 ^h 3		19° 0'				
6	49° 4'					
11		18° 56'				
14	49° 3'					
17		18° 57'				
22	49° 5'					
36						29° 48'
46					15° 14'	
54				10° 5'		
12 ^h 2'		36° 2'				
7	49° 14'					
11		19° 1'				
19		36° 2'				
26					15° 11'	
32				9° 54'		
38						29° 51'
45	49° 11'					
50		19° 1'				

In wiefern die Messungen mit der Theorie übereinstimmen, mag aus folgenden Vergleichen erhellen:

Nach (2), (4) und (6) muß seyn $i_1 + i_3 = i_2 + i_4 = i$.

Nun war:

$$i_1 = \sin 36^\circ 2' = 0,58826$$

$$i_3 = \sin 9^\circ 54' = 0,17193$$

$$0,76019 = \sin 49^\circ 29'$$

$$i_2 = \sin 15^\circ 11' = 0,26191$$

$$i_4 = \sin 29^\circ 51' = 0,49773$$

$$0,75964 = \sin 49^\circ 26'$$

Diese Resultate stimmen unter sich so gut wie vollkommen, sind aber im Mittel um 15 Minuten größer als das Mittel $49^\circ 12,5$ der beiden zuletzt gemessenen Werthe von i .

Ferner hat man nach (16) und (17) $i_0 = i_1 - i_2 = i_3 - i_4$.

Die Messung gab:

$$i_1 = \sin 36^\circ 2' = 0,58826$$

$$i_2 = \sin 15^\circ 11' = 0,26191$$

$$0,32635 = \sin 19^\circ 3'$$

$$i_4 = \sin 29^\circ 51' = 0,49773$$

$$i_5 = \sin 9^\circ 54' = 0,17193$$

$$0,32580 = \sin 19^\circ 1'$$

Fast volle Uebereinstimmung unter sich und mit der Theorie.

Nach den Gleichungen (18) und (19) muß seyn:

$$i_0 r_0 = i_2 r_2 - i_4 r_4 = i_3 r_3 - i_1 r_1.$$

Aus den Messungen geht hervor:

$$i_0 r_0 = 5,34$$

$$i_2 r_2 - i_4 r_4 = 5,47$$

$$i_3 r_3 - i_1 r_1 = 5,63$$

so wie:

$$i_2 r_2 + i_1 r_1 = 15,38$$

$$i_4 r_4 + i_3 r_3 = 15,53$$

wenigstens keine erhebliche Differenz.

Ferner giebt die Gleichung (20) mit Hülfe der Werthe von $r_3 r_2 - r_4 r_1$ und ω , die respective sind 2336,40 und 5395,68:

$$i_0 = 19^\circ 7',5 \text{ und } 19^\circ 5',5,$$

je nachdem man für i den letzten oder das Mittel aus den vier ersten der gemessenen Werthe von i zum Grunde legt.

Der direct gemessene Werth war:

$$i_0 = 19^\circ 1' \text{ und } 18^\circ 58'.$$

Endlich ist durch obige Messungen auch noch eine Prüfung am Werthe von R möglich, obgleich dies nicht unmittelbar in Absicht lag. Es ist nämlich nach den Gleichungen (10) und (I):

$$iR = i_1 r_1 + i_2 r_2 = i_3 r_3 + i_4 r_4.$$

Die Seite 281 angeführten Werthe von r_1, r_2, r_3, r_4, r_0 liefern:

$$R = \frac{v}{w} = \frac{108806,896}{5395,68} = 20,165,$$

und aus den Messungen ergibt sich:

$$i_1 r_1 + i_2 r_2 = 15,38 \text{ und } i_4 r_4 + i_3 r_3 = 15,53.$$

Dividirt man nun das Mittel 15,45 dieser Zahlen durch $\sin 49^\circ 11'$, als den letzten Werth der Messungen von i , so bekommt man:

$$R = 20,41.$$

Wenn man erwägt, wie viele Fehler bei dieser Art von Messungen möglich sind, welchen Schwankungen selbst die

besten galvanischen Ströme unterliegen, erwägt, daß hier die Batterie während ihrer zweistündigen Wirksamkeit 19 Mal geöffnet und geschlossen wurde, so glaube ich kann der erlangte Grad von Uebereinstimmung mit der Theorie nur als genügend betrachtet werden, obgleich ich andererseits nicht zweifle, daß, wenn es erforderlich wäre, sich auch noch ein höherer Grad von Genauigkeit in obigen Messungen erreichen ließe.

Zusatz. Ein wesentlicher Vorzug der Kirchhoff'schen Methode besteht darin, daß sie, im Fall mehrer elektromotorische Kräfte in den verschiedenen Zweigen der Combination enthalten sind, die Berechnung der partiellen Ströme jeder dieser Kräfte und deren Superposition überflüssig macht, und sogleich die effectiven Stromstärken finden läßt, wodurch denn die Aufgabe sehr vereinfacht wird.



So z. B. hat man für den früher von mir behandelten Fall (Ann. Bd. 54, S. 160), wo mehrere Ketten 1, 2, 3... durch einen gemeinschaftlichen Draht geschlossen angenommen werden, wo also in einem System mit zwei Zweigpunkten mehrere elektromotorische Kräfte enthalten sind, nach der dort gebrauchten Bezeichnung unmittelbar die folgenden Gleichungen:

$$Jr + J' r' = k'$$

$$Jr + J'' r'' = k''$$

$$Jr + J''' r''' = k'''$$

$$J' + J'' + J''' + \dots = J$$

woraus durch Elimination sogleich die a. a. O., S. 178, gegebenen Ausdrücke für die gesuchten Stromstärken hervorgehen. Die Identität der nach beiden Methoden erhaltenen Ausdrücke rechtfertigt zugleich das Princip der Superposition der Partialströme.

Poggendorff.

XV. Ob die Capillarität ein elektrisches Phänomen sey?

Prof. Draper zu New-York glaubt diese Frage bejahend beantworten zu dürfen, und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen:

1) Glasplatten, die aneinanderhaften, erweisen sich, nach der Trennung, elektrisch, die eine positiv, die andere negativ.

2) Gießt man in ein Uhrglas etwas Quecksilber, bringt auf dieses einen Tropfen Wasser, berührt das Quecksilber mit dem negativen Poldraht einer Volta'schen Batterie, und den Tropfen mit dem positiven, so erfolgt, im Moment der letzten Berührung, eine Ausbreitung des Tropfens zu einer kreisrunden Fläche, die das Quecksilber benäßt.

3) Schüttet man Quecksilber in eine U-förmige Röhre, von deren Armen der eine 0,5 und der andere 0,1 Zoll im Durchmesser hält, so steht es bekanntlich, vermöge der Capillarität, in dem engen Arme viel tiefer als im weiten. Nun giefse man in den engen Arm bis zu einer kleinen Höhe Wasser, berühre dieses mit dem positiven Poldraht einer Volta'schen Batterie, und das Quecksilber des weiten Arms mit dem negativen. Augenblicklich wird das Quecksilber im engen Arme steigen. (*Phil. Mag., Vol. XXVI, p. 185.*)

**XVI. Bemerkungen über die Zusammensetzung der phosphorichten und unterphosphorichten Säure;
von Heinrich Rose.**

Vor einiger Zeit hatte Hr. Wurtz eine Ansicht über die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure bekannt gemacht, nach welcher er dieselbe nicht für eine Oxydationsstufe des Phosphors hält, sondern für das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, PH^2 .

Ich hatte mir erlaubt gegen diese Ansicht einige Bemerkungen zu machen, und zu zeigen gesucht, daß die ältere Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure so lange für die wahrscheinlichere zu halten sey, bis neue Gründe die Unhaltbarkeit derselben erweisen würden ¹⁾.

Hr. Wurtz hat in neuerer Zeit seine Ansicht über die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure in sofern modificirt, als er sie jetzt für eine Säure hält, die zu demselben chemischen Typus wie die Phosphorsäure gehört, und wie diese aus sechs elementaren Atomen besteht, indem er das, was man bisher für ein Doppelatom Phosphor, P, hält, mit sehr vielen Chemikern jetzt für ein einfaches Atom annimmt. Indem er die zwei zur Existenz der unterphosphorichtsauren Salze nothwendigen Atome Wasser als zur Zusammensetzung der Säure gehörend betrachtet, sieht er dieselbe als aus $\text{P} + 3\text{O} + 2\text{H} (= \text{P} + 2\text{H})$ bestehend an. Die unterphosphorichte Säure ist nach ihm also eine Art Phosphorsäure, in welcher zwei Atome Sauerstoff durch zwei (Doppel-) Atome Wasserstoff ersetzt sind ²⁾.

Diese Ansicht dehnt er jetzt auf die Zusammensetzung der phosphorichten Säure aus, welche er auch als zu demselben chemischen Typus gehörend betrachtet, wie die unterphosphorichte Säure und die Phosphorsäure. Er nimmt in den Salzen der phosphorichten Säure nur ein Atom Was-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 58, S. 301.

2) Comptes rendus, 27. Oct. 1845.

ser an, betrachtet dasselbe als zur Existenz der Säure gehörig, und sieht die Zusammensetzung derselben als aus $\text{P} + 4\text{O} + \text{H} (= \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{H}})$ bestehend an. Die phosphorichte Säure ist nach ihm also eine Phosphorsäure, in welcher ein Atom Sauerstoff durch ein (Doppel-) Atom Wasserstoff ersetzt ist.

Ich habe in früheren Zeiten, im Jahre 1827, eine ausführliche Arbeit über die phosphorichtsauren Salze, namentlich auch über die Zersetzungsproducte, die sie bei höherer Temperatur bilden, bekannt gemacht ¹⁾. Aus dieser geht hervor, daß in der That einige phosphorichtsaure Salze, wie namentlich das phosphorichtsaure Bleioxyd, Zinnoxidul und Manganoxydul, ein Atom Wasser enthalten, das in ihnen nicht wie Krystallwasser betrachtet und aus ihnen wie solches nicht abgeschieden werden kann. Aber die meisten neutralen phosphorichtsauren Salze enthalten zwei solcher Atome Wasser. Man kann also mit größerem Rechte zur Zusammensetzung der phosphorichten Säure die Elemente von zwei Atomen Wasser als von einem gehörend betrachten. Ist aber dieß der Fall, so kann die Ansicht, die Hr. Wurtz aufgestellt hat, schon aus diesem Grunde nicht als die richtige betrachtet werden.

Ich habe freilich nicht nachgewiesen, ob aus den phosphorichtsauren Salzen mit zwei Atomen Wasser durch eine lange anhaltende, möglichst erhöhte Temperatur, bei welcher die Salze noch nicht zersetzt werden, das eine Atom ausgetrieben werden kann; aber beim Erhitzen in einer Retorte geben diese Salze kein Wasser, wenn sie nicht, aufser jenen zwei Atomen Wasser, noch Krystallwasser enthalten, wie dieß häufig der Fall ist, sondern es entweicht aus ihnen nur Wasserstoffgas, und es bleibt ein phosphorsaures Salz, das die zwei Atome Base des zersetzten phosphorichtsauren enthält, zurück. Der ganze Sauerstoffgehalt des Wassers hat die phosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. $\ddot{\text{P}} + 2\text{R} + 2\text{H} = (\ddot{\text{P}} + 2\text{R}) + 2\text{H}$. Das entwichene

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 9, S. 23.

Wasserstoffgas ist in manchen Fällen vollkommen rein, manchmal enthält es sehr geringe Spuren von Phosphorwasserstoffgas. Nur wenn die phosphorichtsauren Salze mit einem Atom Wasser, wie z. B. das phosphorichtsaure Bleioxyd, geglüht werden, ist das entweichende Wasserstoffgas mit vielem Phosphorwasserstoffgas gemengt; es bleibt dann aber auch ein phosphorsaures Salz zurück, das weniger Phosphorsäure wie im ersten Falle hat. 5 Atome des phosphorichtsauren Salzes oder $5(\ddot{P} + 2R + H)$ geben $4\ddot{P} + 10R$, und es entwickelt ein Gemenge von PH^3 und $2H$, welches man vielleicht für eine besondere Wasserstoffverbindung des Phosphors, $P + 5H$, halten könnte.

Aus der Abhandlung des Hrn. Wurtz geht nicht hervor, ob es ihm gelungen ist, alle phosphorichtsauren Salze im neutralen Zustande mit einem Atom Wasser darzustellen. Er sagt, daß dieselben *mindestens* ein Atom Wasser enthalten müßten.

Es finden indessen noch andere Gründe statt, welche die Ansicht des Hrn. Wurtz, daß in den verschiedenen Säuren des Phosphors ein Atom Sauerstoff durch ein (Doppel-) Atom Wasserstoff ersetzt werden könne, minder wahrscheinlich machen.

In neueren Zeiten haben mehrere deutsche Chemiker, namentlich Leopold Gmelin, bei der Ausarbeitung der neuesten Auflage seines vortrefflichen Handbuchs der Chemie, so wie auch Liebig und dessen Schüler, angefangen die Atomengewichte des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Chlors, des Broms, des Jods und des Fluors für doppelt so groß anzunehmen, als es Berzelius gethan hat, und die französischen Chemiker sind fast alle diesem Beispiele gefolgt. Diese Annahme hat in der That so viele Wahrscheinlichkeiten für sich, daß die Uebereinstimmung so vieler Chemiker in dieser Hinsicht nicht auffallen kann.

Berzelius hat indessen fortgefahren seine alten Atomengewichte beizubehalten, und die Gründe, die er dafür angiebt, sind so gewichtig, daß sie sich nicht gut widerlegen lassen. Er macht in der neuesten Auflage seines Hand-

buchs der Chemie (Bd. 3, S. 1167) darauf aufmerksam, daß aus der Isomorphie der überchlorsauren und der übermangansauren Salze folgere, daß ein Doppelatom Chlor, Cl, ein Doppelatom Mangan, Mn, ersetzen könne. Da aber Mangan mit Eisen und mit Chrom in seinen Verbindungen, namentlich in den sogenannten Alaunen, isomorph ist, und das Chrom in den chromsauren Salzen gleiche Form mit dem Schwefel in den schwefelsauren Salzen hat, so folgt, daß ein einfaches Atom Chlor ein Atom Schwefel ersetzen kann. Wenn aber die Ueberchlorsäure aus einem Doppelatom Chlor mit 7 Atomen Sauerstoff besteht, so enthält die unterchlorichte Säure auf dieselbe Menge Chlor 1 Atom Sauerstoff, und da sie aus 2 Vol. Chlor und aus 1 Vol. Sauerstoff besteht, so folgt, daß die Volume beider Elemente den einfachen Atomen entsprechen. — Da es ferner durch vielfältig wiederholte Versuche bei den organischen Körpern erwiesen zu seyn scheint, daß in denselben Wasserstoff durch gleiche Volume von Chlor ersetzt werden kann, so folgt hieraus, daß ein einfaches Atom Wasserstoff, und nicht ein Doppelatom desselben, ein Atom Sauerstoff (oder Schwefel) vertreten könne.

Wenn von der Ersetzung eines Atoms von einem Element durch einen Atom eines andern in einem sogenannten chemischen Typus die Rede ist, so kann das nicht anders gemeint seyn, als daß die neue Verbindung unter gewissen Umständen mit der ersten isomorph seyn kann. In diesem Sinne kann also in einem chemischen Typus ein Atom Sauerstoff nicht durch ein Doppelatom Wasserstoff ersetzt werden, sondern wenn ja eine solche Ersetzung stattfinden sollte, was übrigens sehr unwahrscheinlich zu seyn scheint, so müßte dazu nur ein einfaches Atom vom Wasserstoff erfordert werden.

Wenn wir auch bisweilen Folgerungen solcher Art nicht durch die Erfahrung bestätigt sehen, wenn bei Ersetzungen eines Körpers durch einen andern in Verbindungen ein Element, wie Kalium, durch ein zusammengesetztes Radical, wie Ammonium, vertreten werden kann, so darf man doch

doch andererseits in den Säuren des Phosphors nicht eher die Ersetzung eines Atoms Sauerstoff durch ein Doppelatom Wasserstoff annehmen, als bis recht triftige Gründe dafür sprechen.

Ansichten dieser Art sind es auch gewesen, die mich bis jetzt noch nicht haben überzeugen können, daß ein Doppelatom Chlor ein Atom Sauerstoff in Verbindungen vertreten könne. Man hat daher noch gute Gründe, die flüchtigen Verbindungen des Chlorids, des Chloms, des Wolframs, des Molybdäns und des Schwefels mit den ihnen entsprechenden Säuren nicht als Säuren anzusehen, in welchen das dritte Atom Sauerstoff durch ein Doppelatom von Chlor ersetzt ist. Eben so müssen die sogenannten basischen Chlorverbindungen für Verbindungen eines Chlorids mit einem Oxyd, und nicht für Oxyde angesehen werden, in welchen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten wird. Auch kennt man, meines Wissens, kein Oxyd eines Metalls, das eine ähnliche Form, wie das ihm entsprechende Chlorid hat ¹⁾, und die basischen Chloride, die in der Natur krystallisirt und im wasserfreien Zustand vorkommen, haben weder die Form des in ihrer Zusammensetzung enthaltenen Chlorids, noch die des Oxyds.

Es scheint daher noch ferner nothwendig zu seyn, die Aequivalente von Chlor und von Wasserstoff von den Atomen dieser Elemente zu unterscheiden.

- 1) Das Kupferoxydul, Cu , hat als Rothkupfererz eine Form (reguläres Octaëders), die zu demselben Krystallisationssystem gehört, wie die Form des Kupferchlorürs, Cu Cl (reguläres Tetraëder), doch gehören beide Formen zu dem regulären Krystallisationssystem.

**XVII. Ueber Faraday's neueste Entdeckung, die
Polarisationsebene eines Lichtstrahls durch ei-
nen kräftigen Elektromagneten abzulenken.**

Die höchst wichtige Entdeckung des genialen englischen Naturforschers Faraday, zufolge welcher die Polarisations-ebene eines durch die Axe einer hohlen elektromagnetischen Spirale hindurchgeleiteten, oder nahe bei dieser Axe vorbeigeleiteten polarisirten Lichtstrahls, von dem Elektromagneten zum Rotiren gebracht und bald *links*, bald *rechts* gedreht werden könne, je nachdem der die Spirale durchlaufende elektrische Strom seine Richtung vom Centrum nach der Peripherie zu, oder umgekehrt nimmt, hat, seit ihrer Bekanntwerdung durch das »*Athenäum*« vom 8. Nov., und durch den »*Rheinischen Beobachter*« vom 7. Dec. 1845 gewifs alle Physiker Deutschlands und Europa's mit inniger Freude erfüllt. Ein Jeder wird sich, ausgerüstet mit den mannichfaltigsten optischen, elektrischen und magnetischen Apparaten, trotz aller in jenen kurzen Referaten obschwebenden Dunkelheit, bestrebt haben, das Factum selbst durch Autopsie sogleich kennen zu lernen, aber dabei sicherlich, in Folge eben jener dunkeln Angaben, auf Schwierigkeiten gestossen seyn, die den Einen vielleicht entmuthigt, den Andern zum Zweifeln, die größte Zahl aber wohl zum ruhigen Abwarten detaillirterer, von dem Entdecker selbst herstammender Nachrichten und Angaben gestimmt haben werden. Da mir es nun, nach mannichfach abgeänderten Verfahrungsweisen, endlich gestern Abend im Kreise der Mitglieder unseres physikalischen Vereins gelungen, die schöne Entdeckung Faraday's auf das Entschiedenste zu verificiren, so beeile ich mich, durch diese Zeilen meinen Collegen die Art und Weise in aller Kürze anzudeuten, wonach ich mich eines so günstigen Resultates zu erfreuen gehabt, ohne dadurch im Entferntesten den gewifs bald erfolgenden specielleren Mittheilungen des Entdeckers vor-

greifen oder seinem Verdienste irgendwie nahe treten zu wollen. Ich beschränke mich daher hier nur auf die einfache Angabe der Construction der von mir in Anwendung gebrachten Apparate und der Art und Weise, wie ich verfahren, einen polarisirten Lichtstrahl, mittelst eines Elektromagneten, sichtbar und verschwinden zu machen, und seine Polarisationssebene zum Rotiren zu bringen. Zu dem Ende nehme man einen gewöhnlichen, zur Untersuchung für Flüssigkeiten dienenden Circular-Polarisationsapparat mit zwei horizontal liegenden achromatisirten Nicol'schen Prismen, zwischen denen sich bekanntlich eine gewöhnlich 2 bis 3 Linien weite und 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Enden mit Glasplatten verschlossene Messingröhre zur Aufnahme der auf ihr Drehungsvermögen zu prüfenden Flüssigkeiten befindet (die meinige hatte eine Länge von 7,5 Pariser Zoll), fülle diese Röhre mit irgend einer, das Licht doppelt brechenden Flüssigkeit, z. B. mit wasserhellem Syrup, Weinsteinssäure, Terpentinöl u. dergl. (ich bediente mich meist einer 33,3 procentigen Candiszuckerlösung, d. h. einer aus 1 Gewichtstheil Zucker und 2 Gewichtstheilen Wasser bestehenden Lösung, oder gewöhnlichen Terpentinöls), und schiebe sie hierauf in die Axe einer hohlen, der Länge nach mit einem dünnen Eisenblechcylinder ausgelegten elektromagnetischen Spirale (die meinige hatte eine Länge von $5\frac{1}{4}$ Zoll, ihr hohler Kern einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll, und enthielt fünf über einander gewickelte Lagen dicken wohl isolirten Kupferdrahts), deren entblößte Enden, unter Vermittlung eines Gyrotropen, mit den Polen einer Grove'schen, etwa aus fünf oder sechs Platin-Zinkelementen bestehenden Batterie, in Verbindung gesetzt werden können. Läßt man nun durch das hintere feststehende Nicol'sche Prisma von einer brennenden Argand'schen Lampe einen polarisirten Lichtstrahl durch die Zuckerlösung gehen, und stellt das bewegliche vordere Prisma (so zu sagen: das analysirende Ocularglas) so, daß es kein Licht hindurchläßt, oder daß sich die complementären Farben im Sehfelde ziemlich decken (bei Anwendung von homo-

genem *gelben* Lichte war in meinem Apparate bei oben erwähnter Zuckerlösung die Drehung 40° rechts), und läßt dann durch Schließung der Kette den elektrischen Strom so durch die Spirale gehen, daß der Strom in die rechts gewundene Spirale da eintritt, wo der polarisirte Lichtstrahl in die Zuckerlösung übergeht, daß somit die magnetische Längsaxe mit der Richtung des Lichtstrahls gleichlaufend ist und mit diesem zusammenfällt, so erfolgt augenblicklich eine Drehung der Polarisationssebene nach *links* um $1^\circ 15'$, und man sieht das Sehfeld nicht mehr verdunkelt, sondern *röthlich* gefärbt, eine Wirkung, die so lange andauert, als die Kette geschlossen bleibt. Kehrt man nun aber, unter Vermittlung des Gyrotropen, den elektrischen Strom um, so daß der Nordpol der magnetischen Längsaxe so zu sagen dem Lichtstrahle entgegeneilt, so erfolgt eine Drehung der Polarisationssebene nach *rechts* ebenfalls um $1^\circ 15'$, und das Sehfeld erscheint jetzt *bläulichgrün* ¹⁾. Bei Anwendung von Terpentinöl, Weinstein säure u. s. w. war, *welche* Concentration diese Flüssigkeiten auch haben mochten, die Drehung der Polarisationssebene stets, je nach der Richtung des elektrischen Stromes rechts oder links, *constant* $= 1^\circ 15'$, selbst auch dann, wenn die Plattenpaare der Säule verringert wurden; dahingegen erschien der Drehungswinkel etwas kleiner, sobald die Drahtlänge der Kupferspirale verkürzt, überhaupt der Elektromagnet ein schwächerer wurde. Mit einer Spirale *ohne* Eisenblechcylinder waren die Drehungen der Polarisationssebene zwar gleichfalls noch nachweisbar, aber bedeutend geschwächt. Selbst bei Annäherung *eines* Poles von vorhin erwähntem Elektromagneten sah ich eine schwache Drehung eintreten; näherte ich z. B. dasjenige Ende der Spirale, welches bei Schließung der Kette Nordpolarität zeigte, demjenigen Ende der die Zuckerlösung enthaltenden Messingröhre, bei welchem der polarisirte Lichtstrahl in diese eintritt, so nahm ich eine *ganz schwache* Drehung der Polarisationssebene nach *rechts* wahr. Das von Faraday vorzugsweise angewandte dimagnetisch wirkende, borsaures Bleioxyd enthaltende

1) Der Versuch ist hier mit Erfolg wiederholt worden.

Glas ¹⁾ kann, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, durch eine jede das Licht doppelt brechende Flüssigkeit vollkommen ersetzt werden.

Frankfurt a. M., den 21. Dec. 1845.

Rud. Boettger.

XVIII. *Beschreibung eines Eudiometers zur Bestimmung der von den Pflanzen ausgeathmeten Luft; von Dr. J. Goldmann.*

Die bekannten Eudiometer sind zur Untersuchung der von den Pflanzen ausgeathmeten Luft nicht besonders geeignet, indem bei der Umkehrung der weiten Glascylinder, in welchen man die Pflanzen das Gas entwickeln liefs, sehr leicht Gasblasen entweichen können, und weil die zur Absorption der Kohlensäure nöthige Base, wie Kalkwasser, in die Mefsröhre nicht hineingebracht werden kann, ohne den inneren Raum derselben mit der äufseren Luft in Verbindung zu setzen. Hr. Prof. Schultz füllte, wie er S. 25 seiner Schrift: »Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung« an giebt, die Mefsröhre vor dem Eintreten der entwickelten Luft mit Kalkwasser, an dessen Trübung er allerdings erkennen konnte, ob Kohlensäure vorhanden war, aber keineswegs deren Menge; denn, um dem Maafse nach dieselbe zu bestimmen, ist es nöthig, den Stand des Gases in der Mefsröhre vor dem Zugiefsen des Kalkwassers zu kennen, und um sie dem Gewichte nach zu ermitteln, darf von dem gebildeten kohlensauren Kalke nichts verloren gehen, was bei dem Verfahren des Hrn. Schultz nicht zu vermeiden ist.

Ich habe daher ein Eudiometer zusammengesetzt, durch welches nicht allein jene Uebelstände aufgehoben sind, sondern bei dessen Construction auch jede einzelne Luftart durch geeignete Stoffe aus der Mefsröhre entfernt werden kann. Fig. 4, Taf. I, stellt eine Seitenansicht desselben dar. Eine eingetheilte Glasröhre *a* von 7" Länge und $\frac{3}{8}$ " inne-

1) Vergl. Annalen, Bd. 18, S. 515.

rem Durchmesser ist durch ein Hahnstück mit einer zweiten, eben so langen und weiten Röhre *c*, die auf den Trichter *d* aufzuschrauben ist, verbunden. Der Hahn *b* ist zwei Mal durchbohrt: eine senkrechte Durchbohrung ($\frac{3}{8}$ " weit) setzt die Mefsröhre *a* mit *c* und somit auch mit *d* in Verbindung; die zweite, seitliche Durchbohrung setzt die äufsere Luft mit *c* und *d* in Communication, so dafs also bei einer senkrechten Stellung des Hahns alle Theile des Apparats unter einander communiciren, aber von der äufseren Luft abgeschlossen sind, bei einer horizontalen Stellung des Hahns hingegen die Mefsröhre *a* sowohl von der äufseren Luft, als auch von dem unteren Theile des Apparats abgesperrt ist, während letzterer mit der äufseren Luft communicirt. Durch einen an der unteren Seite des Hahns gemachten Einschnitt ist die Communication der Röhre *c* mit der äufseren Luft angezeigt.

Wenn das entwickelte Gas in die Mefsröhre *a* geleitet werden soll, so wird sie mit destillirtem Wasser gefüllt, der Hahn *b* so gedreht, dafs die Röhre *c* mit der äufseren Luft in Verbindung steht, und der ganze Apparat in das mit Wasser gefüllte Gefäfs (Gaswanne) gestellt, in welchem der Cylinder, worin das Gas enthalten ist, umgekehrt wird. Man zieht dann an der Spitze *e* mittelst des Mundes die Luft aus dem unteren Theile des Apparats heraus, und füllt dadurch denselben mit Wasser; giebt man darauf dem Hahne seine senkrechte Stellung, so sind alle Theile in Communication und mit Wasser gefüllt. Man kehrt den Gascylinder um, hält über seine Oeffnung die des Trichters, und das Gas steigt — ohne dafs eine Blase entweichen kann — in dem Apparate empor. Hat man sich den Stand des Gases in der Mefsröhre angemerkt, so wird der Hahn um 90° gedreht, so dafs aber der am Hahne angegebene Einschnitt nach oben gerichtet ist, indem bei einer solchen Stellung weder der obere, noch der untere Theil des Apparats mit der äufseren Luft communicirt. Man nimmt darauf den Apparat aus dem Gefäfs heraus, schraubt den Trichter ab, gießt die Röhre *c* voll Kalkwasser und schließt

die Oeffnung derselben mit einem passenden Piston oder Kork. Stellt man dann den Hahn *b* wieder senkrecht, so ist *a* mit *c* in Verbindung, und durch Schütteln oder wiederholtes Drehen wird das Gas durch Kalkwasser hindurchgeleitet und die Kohlensäure absorbirt. Nachdem man das Gas in die Mefsröhre *a* hat wieder emportreten lassen, giebt man dem Hahne *b* wieder die vorige horizontale Stellung, öffnet die Röhre *c* unter Wasser, dreht den Hahn senkrecht, und man nimmt sogleich ein Steigen des Wassers in der Mefsröhre wahr, wenn Kohlensäure absorbirt wurde. Was also vom Gase in der Mefsröhre verschwunden ist, ist Kohlensäure. Um sich zu überzeugen, ob die Kohlensäure gänzlich absorbirt worden sey, kann man die Behandlung mit Kalkwasser noch einmal wiederholen. Will man sich überzeugen, ob das zurückgebliebene Gas reines Sauerstoffgas sey, oder ob dieses noch mit anderen Luftarten gemengt sey, so muß man dasselbe durch irgend einen Körper absorbiren lassen. Wählt man hiezu etwa Schwefelkalium, so füllt man die Röhre *c* mit einer Auflösung desselben, und verfährt damit wie mit dem Kalkwasser. Eben so leicht ist es mit anderen Sauerstoffgas absorbirenden Stoffen zu verfahren. Auch läßt sich das Instrument als Wasserstoffeudiometer anwenden, wenn in der Röhre *a*, auf bekannte Weise, Platindrähte eingekittet sind.

XIX. *Preise der Mikroskope von F. A. Nobert in Greifswalde.*

1) **G**roßes achromatisches Mikroskop mit viereckigem oder rundem, durch eine geschwärzte Glasplatte bedecktem und durch Schrauben, deren eingetheilte Köpfe und Nonien 10000^{stel} Linien angeben, bewegbarem Tische. Die zehn bis zwölf achromatischen Objective geben mit drei Ocularen 30- bis 2200fache Vergrößerungen. Die schärfsten

Objective geben mit dem schwächsten Ocular eine über 700malige Vergrößerung, und das letztgenannte Ocular trägt auf seiner cylindrischen Seitenfläche eine Kreistheilung mit Nonien, um die Winkel kleiner Krystalle oder ähnlicher Gegenstände ermitteln zu können. Ferner sind beigegeben ein auf Glas geschnittenes Ocularmikrometer; ein Objectmikrometer $\frac{1}{2}''$ in 500 Theile getheilt; eine, auf einer ähnlichen Glasplatte gefertigte Theilung, 10 Gruppen Parallellinien enthaltend, zur Prüfung und Werthbestimmung des Instruments; eine Lupe und Pincette. Unter dem Objecttisch befindet sich die lichtverstärkende und parallelisierende Linse, und die Bewegung des Rohrs geschieht durch Zahn und Trieb, während die feine Bewegung des Tisches durch eine ähnlich liegende Scheibe, die an ihrer Axe einen Umgang einer archimedischen Spirale trägt, bewirkt wird. Alles in einem Mahagonikasten 130 Thlr.

2) Dasselbe Instrument ohne beweglichen Tisch und ohne die Messapparate, dabei sieben bis acht Objective und drei Oculare mit Vergrößerungen 30 bis 1200, nebst der Platte mit Gruppentheilungen, als Bürgen für die Güte des Instruments 100 Thlr.

3) Kleines achromatisches Mikroskop von neuer Bauart, in einer messingenen cylindrischen Büchse von 2" Durchmesser und 7" Länge stehend, und also bequem in der Tasche zu tragen, mit vier Objectiven und einem Ocular. Die Vergrößerungen, 30-, 60-, 120- und 250fach, mit vollkommener Schärfe und Reinheit der Bilder 28 Thlr.

4) Ein Linienmikrometer auf Glas, $\frac{1}{2}''$ in 500 Theile, jede fünfte Linie stärker gezogen zur leichteren Abzählung 5 Thlr.

5) Eine Glasplatte mit den oben erwähnten zehn Gruppentheilungen zur Prüfung 5 Thlr.